This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

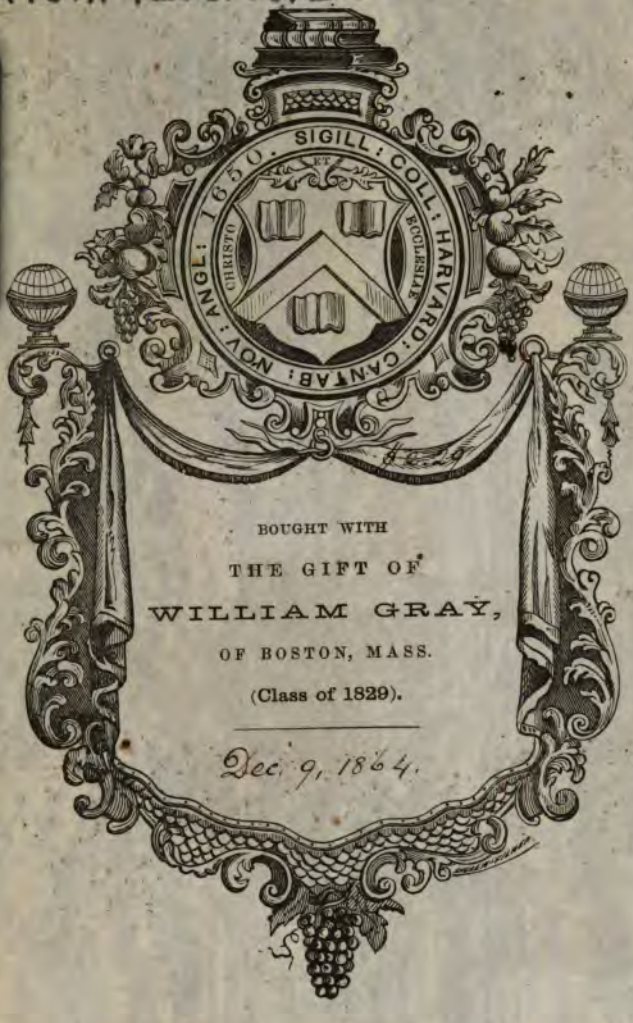
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

3417

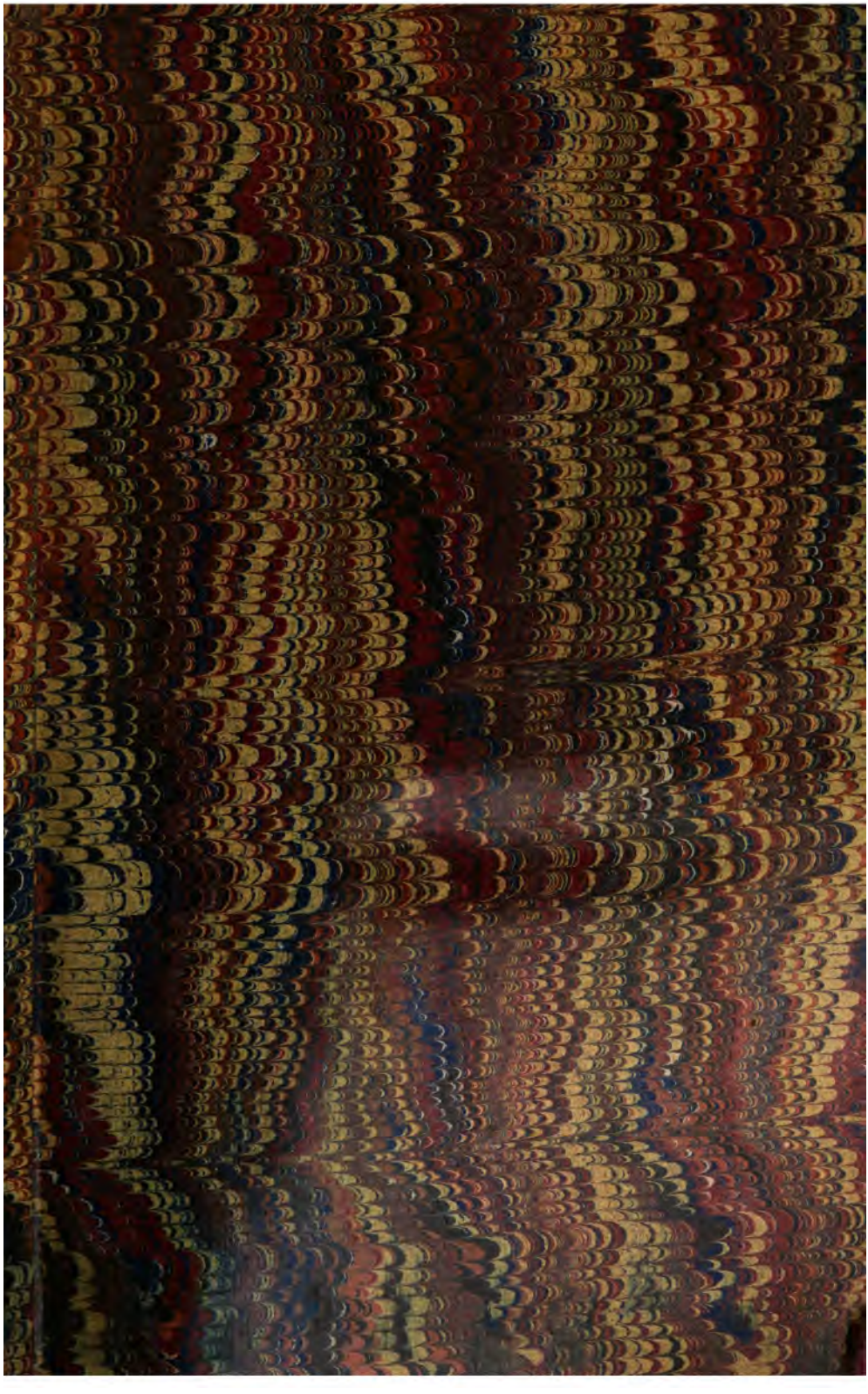
Chem 7208.60.2



BOUGHT WITH
THE GIFT OF
WILLIAM GRAY,
OF BOSTON, MASS.
(Class of 1829).

Dec. 9, 1864.

SCIENCE CENTER LIBRARY



C. F. PLATTNER's

VORLESUNGEN

ÜBER

ALLGEMEINE HÜTTENKUNDE.

ZWEITER BAND.

VORLESUNGEN

ÜBER

ALLGEMEINE HÜTTENKUNDE.

VON

CARL FRIEDRICH PLATTNER,

K. S. BERGRATH, PROFESSOR DER HÜTTENKUNDE AN DER K. S. BERGACADEMIE UND OBERHÜTTENAMTSASSESSOR ZU FREIBERG, RITTER DES K. S. VERDIENSTORDENS.

Nach dem hinterlassenen Manuscript herausgegeben und vervollständigt

von

Theodor Richter,

K. S. Oberhüttenamtsassessor, Hüttenchemiker und Lehrer der Löthrohrprobirkunst an der K. S. Bergacademie zu Freiberg.

In zwei Bänden.

Zweiter Band.

Mit 48 in den Text eingedruckten Holzschnitten.

FREIBERG.

Buchhandlung J. G. Engelhardt.

(Bernhard Thierbach.)

1863.

Chem 7208.60.2

1864, Dec. 9.
Gray Fund.
$2.29.

Inhalt des zweiten Bandes.

Seite.

Antimon.

Eigenschaften 1
Von den Antimonerzen und dem Probiren derselben 2
Erze 2
Probirverfahren 3
Probe auf Schwefelantimon 3. Probe auf metall. Antimon 3. Levol's Methode 4.
Gewinnungsmethoden des Antimons 4
Aussaigerung des Schwefelantimons 5
In Tiegeln und Röhren 5. In Flammöfen 7.
Darstellung des metallischen Antimons 8
Aus rohen Erzen 8. Aus gerösteten Erzen 10.
Anwendung des Antimons 15

Wismuth.

Eigenschaften 15
Von den Wismutherzen und dem Probiren derselben 16
Erze 16
Probirverfahren 17
Gewinnungsmethoden des Wismuths 21
Aussaigerung auf Heerden 21. Aussaigerung in Röhren 22.
Anwendung des Wismuths 23

Zinn.

Eigenschaften 24
Von den Zinnerzen und dem Probiren derselben 26

Seite.
Erze 26
Probirverfahren 26
Gewinnungsmethoden des Zinns 29
Vorbereitung unreiner Erze 29
Michell's Verfahren mit Salzsäure 30. Oxland's Verfahren bei wolframhaltigen Erzen 31.
Verschmelzung der Zinnerze 32
Anwendung von Schacht- oder Flammöfen . . . 32
Verschmelzung in Schachtöfen 33.
Verfahren in Altenberg und Zinnwald 33. Verfahren in Schlaggenwalde 38. Verfahren in England 38.
Verschmelzung in Flammöfen 39.
Anwendung des Zinns 44

Blei.

Eigenschaften 44
Von den Bleierzen und dem Probiren derselben 46
Erze 46
Probirverfahren 46
Geschwefelte Substanzen 47.
Probe mit Pottasche. 47. Probe mit schwarzem Fluss und Eisen 48. Levol's Probe 50. Probe am Communion-Unterharz 50.
Oxydirte Substanzen 50.
Löthrohrprobe 51.
Gewinnungsmethoden des Bleies 53
1) Verschmelzen der Bleierze in Flammöfen . . . 53
Kärnthner Verfahren 54. Englisches Verfahren 56. Französisches Verfahren 59.
2) Verschmelzen der Bleierze in Schachtöfen . . 62
A. Niederschlagsarbeit 62.
Oberharzer Verfahren 64. Verfahren auf der Friedrichshütte bei Tarnowitz 75. Verfahren auf der Victor-Friedrichshütte bei Harzgerode 77.
B. Bleiarbeit mit gerösteten Erzen 78.
Prozess am Communion-Unterharz 78. Prozess in Przibram 84. Prozess zu Pontgibaud 87. Freiberger Bleiarbeit 92.
C. Bleiarbeit mit oxydirten Erzen 116.
Verfahren am Altai 116.
3) Verschmelzen der Bleierze in Heerdöfen . . . 117

Seite.

Verfahren in schottischen Oefen 117. Verfahren im nordamerikanischen Bleiheerde 122.

Zugutemachung von Hüttenprodukten, welche das Blei im oxydirten Zustande enthalten 126

Verschmelzen der Glätte 126.

Glättfrischen in Schachtöfen 126.

Verfahren am Oberharz 126. Verfahren am Communion-Unterharz 128. Verfahren auf den Freiberger Hütten 129. Verfahren in Przibram 130.

Glättfrischen in Flammöfen 130.

Verfahren in England 131.

Verschmelzen des Abstrichs 132

Verfahren in Przibram 132. Verfahren am Oberharz 133. Verfahren auf den Freiberger Hütten 134.

Raffiniren des Bleies 134

Verfahren auf Altenauer Hütte 135. Verfahren in England 136. Verfahren auf den Freiberger Hütten 137.

Anwendung des Bleies 139

Kupfer.

Eigenschaften 140

Von den Kupfererzen und dem Probiren derselben 145

Erze 145

Probirverfahren 146

A. Kupferbestimmung auf trocknem Wege 146.

Schwefelhaltige kupferreichere Verbindungen 146.

Deutsches Verfahren 146. Englisches Verfahren 148.

Schwefelhaltige kupferärmere Verbindungen 149.

Oxydirte Verbindungen 149.

Legirungen 150.

Löthrohrprobe 150.

B. Kupferbestimmung auf nassem Wege 152.

Kerl's modificirte schwedische Probe 152. Methode von Pelouze 153. Methode mittelst Cyankalium nach Mohr 154. Methoden von Heine, Jacquelin und v. Hubert 155.

Gewinnungsmethoden des Kupfers 156

I. Zugutemachung der Kupfererze auf trocknem Wege 156

A. Verschmelzung geschwefelter Erze 156

a) Verschmelzung in Schachtöfen 158.

Röstung der Erze 158. Verschmelzen auf Roh-

Seite.

stein 162. Rösten des Rohsteins 164. Darstellung des Concentrationssteins 165. Röstung desselben 167. Darstellung von Schwarz- oder Rohkupfer 167. Gaarmachen desselben im Gaarheerde 169. Gaarmachen in Flammöfen 172. Erscheinungen beim Gaarmachen 173.

Prozess zu Atvidaberg in Schweden 175. Prozess zu Agordo 179. Kupferarbeiten zu Okerhütte 184. Mansfelder Prozess 186. Freiberger Kupferarbeiten 194.

b) Verschmelzung in Flammöfen 199.

Prozess auf den Hütten in Wales 199.

B. Verschmelzung oxydirter Erze 208

Verfahren am Ural 208.

C. Verschmelzung des gediegenen Kupfers . . 211

Verfahren zu Detroit in Nordamerika 211.

II. Zugutemachung der Kupfererze (incl. Produkte) auf nassem Wege 212

Gewinnung von Cementkupfer aus Grubenwässern 214

Verfahren in Schmöllnitz 214.

Verarbeitung oxydirter Erze 215

Verfahren zu Virneberg und Josephsberg a. Rh. 216.

Verarbeitung von geschwefelten Erzen und Hüttenprodukten 217

a) Erze 217.

Verfahren zu Rio tinto 218. Prozess zu Foldalen in Norwegen 219. Prozess zu Linz a. Rh. 220. Verfahren von Bechi und Haupt 222.

b) Hüttenprodukte 223.

Verfahren mit Kupferstein in Freiberg 223. Verfahren mit Schwarzkupfer am Communion-Unterharz 225.

Anwendung des Kupfers 226

Silber.

Eigenschaften 227

Von den Silbererzen und dem Probiren derselben 227

Erze 227

Probirverfahren 229

Unter der Muffel 229. Löthrohrprobe 230. Gay-Lussac'sche Methode 231.

Gewinnungsmethoden des Silbers 232

Seite.

I. Silbergewinnung auf trocknem Wege 233

A. Darstellung von silberhaltigem Blei 233

a) Verarbeitung sehr reicher Erze 233.

b) Verarbeitung silberhaltiger Bleierze im gerösteten oder ungerösteten Zustande, gewöhnlich noch mit wenig silberhaltigen Kupfererzen 234.

c) Verschmelzung silberhaltiger Erze auf Stein und Entsilberung desselben, sowie der bei der Verarbeitung silberhaltiger Blei- und Kupfererze gefallenen Steine durch Blei 234.

Verfahren in Freiberg 236. Prozess zu Kongsberg 236. Prozess am Altai 238. Eintränkarbeit auf den Altai'schen Hütten 240. Hydrostatisches Schmelzen 241.

d) Saigerprozess 241.

Kupferauflösungsschmelzen u. Abdarrprozess 243.

B. Trennung des Silbers vom Blei 244

a) Pattinson'sches Verfahren 244.

b) Entsilberung des Werkbleies durch Zink 248.

c) Abtreibeprozess 251.

Arbeit in Oefen mit unbeweglichem Heerde 251.

Verfahren in Clausthal 255. Verfahren in Freiberg 256.

Arbeit in Oefen mit beweglichem Heerde 256.

Verfahren in England 256.

d) Feinbrennen des Silbers 258.

Feinbrennen auf beweglichen Heerden 259.

Verfahren unter der Muffel am Ober- und Unterharz 260. Verfahren im Flammofen zu Kongsberg 262.

Feinbrennen auf unbeweglichem Heerde 262.

Verfahren auf den Freiberger Hütten 262.

Raffiniren in Tiegeln 263.

II. Silbergewinnung auf nassem Wege 264

A. Amalgamation 264

a) Amerikanische Methode 265.

b) Europäische Methode 266.

1) Amalgamation der Erze 266.

2) Amalgamation von Produkten 270.

B. Auflösung des Silbers in Erzen und Produkten durch verschiedene Lösungsmittel und Fällung daraus 271

a) Augustin'sches Verfahren 271. b) Ziervogel'sches

Seite.

Verfahren 274. c) Andere Methoden der Extraction von Gurlt, Patera, Becquerel 276.

Anwendung des Silbers 277

Gold.

Eigenschaften 278

Von den Golderzen und dem Probiren derselben 278

Erze 278

Probirverfahren 279

Unter der Muffel 280. Plattner'sche Methode mit Chlor 280. Löthrohrprobe 282.

Gewinnungsmethoden des Goldes 283

1) Gewinnung durch Verwaschen und Amalgamiren der Erze 284.

2) Gewinnung durch Verschmelzen der Erze 285.

3) Extraction durch Chlor 286.

Verfahren in Reichenstein 287. Verfahren in Schmöllnitz 288.

4) Scheidung des Goldes vom Silber 288.

a) Scheidung auf trocknem Wege 288.

Durch Schwefelantimon 288. Durch Glätte und Schwefel 289. Durch Cementation 289.

b) Scheidung auf nassem Wege 290.

Scheidung durch die Quart 290. Scheidung mittelst Schwefelsäure 290.

Anwendung des Goldes 294

Platin.

Eigenschaften 295

Von den Platinerzen und dem Probiren derselben 295

Probirverfahren 295

Auf nassem Wege 296. Auf trocknem Wege nach Deville und Debray 296.

Gewinnung des Platins 298

Verfahren auf nassem Wege 298.

Verfahren auf trocknem Wege nach Deville und Debray 298.

Anwendung des Platins 300

Seite.

Quecksilber.

Eigenschaften 301
Von den Quecksilbererzen und dem Probiren derselben 301
Erze 301
Probirverfahren 302
Gewinnungsmethoden des Quecksilbers . . . 303
1) Gewinnung durch Rösten der Erze 303.
Röstung in Stadeln 303.
Verfahren zu Altwasser in Ungarn 303.
Röstung in Schacht- und Flammöfen 304.
Verfahren in Idria 304. Verfahren in Almaden 308.
2) Gewinnung durch Destillation mit Zuschlägen in geschlossenen Räumen 310.
Verfahren zu Landsberg in Bayern 311. Verfahren in Californien 312.
Anwendung des Quecksilbers 312

Arsen.

Eigenschaften 312
Von den Arsenerzen und dem Probiren derselben 313
Erze 313
Probirverfahren 313
Darstellung des Arsens, der arsenigen Säure, sowie des rothen und gelben Arsenglases . 315
a) Darstellung von metallischen Arsen 315.
b) Darstellung der arsenigen Säure 315.
Gewinnung des Giftmehls 315.
Verfahren in Andreasberg 318. Verfahren in Reichenstein 319. Verfahren auf den Freiberger Hütten 319.
Darstellung des weissen Arsenglases 320.
Verfahren in Andreasberg 321.
c) Darstellung des bunten Arsenglases 322.
Realgar 322. Auripigment 323.
Anwendung des Arsens 323

Zink.

Eigenschaften 324
Von den Zinkerzen und dem Probiren derselben 325

Seite.
Erze 325
Probirverfahren 325
Verfahren auf trocknem Wege 326. Verfahren auf nassem Wege 326.
Gewinnungsmethoden des Zinks 327
Schlesische Destillationsmethode 329.
Belgische Destillationsmethode 336.
Vergleichung beider Methoden 339.
Englische Destillationsmethode 340.
Aeltere Methode in Kärnthen und Banat 341.
Andere Zinkgewinnungsmethoden 341.
In Schachtöfen 341. Auf nassem Wege 342.
Anwendung des Zinks 343

Gewinnung des Cadmiums 343

Nickel.

Eigenschaften 344
Von den Nickelerzen und dem Probiren derselben 345
Erze 345
Probirverfahren 345
Nickelbestimmung auf trocknem Wege 346. Bestimmung auf nassem Wege 349.
Gewinnungsmethoden des Nickels 250
Verschmelzung geschwefelter Nickelerze auf Stein 350.
Verfahren zu Klefva 350. Verfahren in Dillenburg 351.
Verschmelzung arsenikalischer Erze auf Speise 352.
Gewinnung von Speise am Unterharz 352. Desgl. auf den Freiberger Hütten 352.
Darstellung des Nickelmetalls 353.
Verfahren von Gersdorf 354. Verfahren von H. Rose 354. Erdmann's Verfahren 354. Verfahren in England 355. Verfahren in Dillenburg 355. Verfahren von Stapff 357.
Zusammensetzung von käuflichem Nickel 357.
Anwendung des Nickels 358

Kobalt.

Eigenschaften 358

Seite.

Von den Kobalterzen und dem Probiren derselben 358
Erze 358
Probirverfahren 359
Probe auf Kobalt auf trocknem Wege 359. Lampadius' Probe auf nassem Wege 359. Probe auf Blaufarbenglas 360
Darstellung der Smalte 362
Anwendung des Kobalts 366

Repertorium

zu den

in den Text eingedruckten Figuren.

Seite.

Fig. 1. Antimon-Saigerofen 7
„ 2. Wismuth-Saigerofen 22
„ 3. Röhre eines dergl. Ofens 22
„ 4 (a, b). Altenberger Zinnschmelzofen . . . 35
„ 5 (a. b). Englischer Zinnschmelzofen 41
„ 6. Probirscherben 48
„ 7. Probirtute 48
„ 8 (a, b). Englischer Bleischmelzofen 57
„ 9 (a, b). Französischer Bleischmelzofen . . . 60
„ 10 (a, b). Oberharzer Bleischmelzofen 67
„ 11 (a, b) Oberharzer Krummofen 72
„ 12 und 13. Unterharzer Rösthaufen 79
„ 14 (a, b). Unterharzer Bleischmelzofen 81
„ 15. Freiberger Röststadel 96
„ 16 (a, b). Freiberger Doppelofen 97
„ 17. Freiberger Windständer 99
„ 18 (a, b). Englischer Röstofen 107
„ 19 (a, b). Flamm-Schmelzofen 108. 109
„ 20 (a, b). Schottischer Bleiofen 118. 119
„ 21 (a, b). Schottischer Bleischlackenofen . . . 121
„ 22 (a. b). Amerikanischer Bleiheerd . . 122. 123
„ 23 (a, b). Englischer Bleiraffinirofen . . 136. 137
„ 24 und 25. Geröstete Kupfererzstücke . . 160. 161
„ 26 (a, b). Atvidaberger Kupferschmelzofen . . 176
„ 27 (a, b). Steyermärkische Röststadel . . 180. 181
„ 28. Kapelle 229

		Seite.
Fig. 29.	Probirscherben	230
„ 30 (a, b).	Englischer Treibeheerd	257
„ 31 (a, b, c).	Harzer Silberfeinbrennofen . . .	261
„ 32.	Amalgamirfass	268
„ 33.	Laug- und Klärfass zur Silberextraction 272.	273
„ 34.	Plattner's Gold-Extractionsapparat . . .	289
„ 35.	Hähner's Quecksilber-Destillirofen . . .	306
„ 36 (I—IV).	Alberti's Quecksilber-Destillirofen	307
„ 37.	Spanischer Quecksilber-Destillirofen . . .	309
„ 38.	Aludel	310
„ 39.	Zweibrücken'scher Quecksilber-Destillirofen .	311
„ 40.	Arsen-Röstofen mit Giftfang	316
„ 41.	Arsen-Röstofen mit Gifttburm	317
„ 42.	Arsen-Raffinirofen	321
„ 43 (a, b, c).	Schlesischer Zink-Destillirofen 329.	330
„ 44 u. 45.	Zinkmuffeln mit verschiedenen Vorlagen	334
„ 46 (a, b).	Belgischer Zink-Destillirofen	337
„ 47.	Belgische Zink-Destillationsröhre mit Condensationsapparat	337
„ 48 (a, b).	Smalte-Ofen	363

Specieller Theil der Hüttenkunde.

I. Antimon.

Eigenschaften. Das metallische Antimon, wie es aus den hüttenmännischen Werkstätten hervorgeht, ist stets mehr oder weniger durch andere Körper, wie Schwefel, Kalium, Natrium, Arsen, Blei, Eisen und Kupfer verunreinigt, von denen es bei seiner weitern technischen Verwendung in den meisten Fällen befreit werden muss. Es ist von zinnweisser Farbe, lebhaft glänzend und sehr spröde; besitzt eine ausgezeichnet blättrig krystallinische Struktur und lässt sich leicht pulvern. Das spec. Gewicht des käuflichen Antimons fanden Scheerer und Marchand innerhalb sehr enger Grenzen im Durchschnitt zu 6,696, das des chemisch reinen Metalls bei 16° C. zu 6,715. Im krystallisirten, sowie im zusammengepressten Zustande zeigt es nach Denselben ein gleiches specifisches Gewicht. Der Schmelzpunkt des Antimons liegt nach Guyton Morveau bei 512° C. Reines Antimon schmilzt vor dem Löthrohre auf Kohle zu einer glänzenden, lebhaft dampfenden Kugel, welche nach längerem Blasen völlig verschwindet, während sich die Kohle mit einem rein weissen Beschlage von Antimonoxyd bedeckt. Unterbricht man das Blasen früher, so umgiebt sich die Kugel unter stetem Fortglühen mit weissen glänzenden Krystallen von Antimonoxyd, bis sie endlich völlig überdeckt ist, worauf das Glühen aufhört. Unreines Antimon stösst häufig, besonders im Anfang, Knoblauchgeruch (Arsen) aus, überzieht sich mit einer Schlacke (Schwefeleisen), zeigt eine matte Ober-

fläche, hört auf zu glühen, sobald die Löthrohrflamme nicht mehr einwirkt und giebt oft ein gelblich gefärbtes Oxyd (Blei).

Die Auflösung des Metalls in Salpetersalzsäure muss mit Schwefelammonium einen orangefarbigen Niederschlag geben, welcher in einem Ueberschuss desselben völlig löslich ist. Bleibt ein schwarzer Rückstand, so ist dieser Schwefelblei -eisen oder -kupfer. Bei der technischen Verwendung des Antimons legt man gewöhnlich einen besondern Werth auf die krystallinische Oberfläche der Metallkönige und besonders auf diejenige Beschaffenheit derselben, einen krystallinisch strahligen Stern in der Mitte der Oberfläche zu zeigen. Es setzt dies allerdings einen gewissen Grad von Reinheit des Metalls voraus, denn das sehr verunreinigte Antimon zeigt kein derartiges Gefüge an der Oberfläche, allein auch das reine Antimon erscheint nur dann mit diesem Gefüge, wenn die Oberfläche langsam unter einer Schlackendecke erstarrt ist.

Von den Antimonerzen und dem Probiren derselben.

Antimonerze. Im regulinischen Zustande für sich, oder mit andern Metallen (Silber, Nickel, Arsen) verbunden, wird das Antimon nur an wenig Punkten und dann auch ziemlich selten angetroffen. Am häufigsten findet es sich im Zustande von Schwefelantimon und zwar rein als Grauspiessglanzerz oder Antimonglanz, $\ddot{S}b$ mit 72,8 Proc. Antimon oder mit andern Schwefelmetallen, namentlich Schwefelkupfer, Schwefeleisen, Schwefelblei, Schwefelsilber in vielen Mineralien. Verbindungen des Antimons mit Sauerstoff, z. B. die Antimonblüthe oder das Weissspiessglanzerz $\bar{S}b$, der Antimonocker, $\bar{S}b + \dot{H}$ begleiten namentlich das Grauspiessglanzerz an verschiedenen Orten, jedoch meist nur als mineralogische Seltenheiten. Von den Antimon-Mineralien sind im hüttenmännischen Sinne als eigentliche Antimonerze nur das Grauspiessglanzerz und höchstens der Berthierit, eine Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefeleisen, mit 53—61 Proc. Antimon, zu betrachten. In neuerer Zeit sind in Nordafrika die vorhin genannten oxydirten Verbindungen in so grosser Menge angetroffen worden, dass sie auch als eigentliche Antimonerze mit zur Verhüttung gelangen.

Probirverfahren. Geschmolzenes Schwefelantimon (Antimonium crudum) sowohl, wie metallisches Antimon, sind Handelswaare und die docimastische Antimonprobe erstreckt sich daher auf die Bestimmung beider Körper.

Probe auf Schwefelantimon. Schwefelantimon schmilzt schon bei mässiger Rothgluth und wird dabei, wenn keine Luft zutreten kann, nicht verändert. Dieses Verhalten, auf welches die Gewinnung im Grossen basirt ist, benutzt man auch bei der Probe im Kleinen, man trennt nämlich das gewöhnlich mit strengflüssigen Gangarten vorkommende Schwefelantimon durch Aussaigern von denselben. Man bringt zu dem Ende 2—3 Pfd. einer Durchschnittsprobe des zu untersuchenden Erzes in hasel- bis wallnussgrossen Stücken in einen am Boden durchlöcherten Tiegel, welchen man in einen zweiten so einstellt, dass zwischen den beiden Böden vollkommen Raum zur Aufnahme des auszusaigernden Schwefelantimons bleibt. Den oberen Tiegel verschliesst man gut, ebenso verdichtet man die Fugen zwischen beiden Tiegeln gut mit Lehm oder Thon. Der ganze Apparat wird hierauf in einen Feuerungsraum gestellt, der untere Tiegel aber mit Asche oder Sand umgeben, damit er sich kühl hält. Den oberen Tiegel umschüttet man hierauf mit Holzkohle, welche man nach und nach anbrennen lässt. Das Schwefelantimon sammelt sich bei hinreichender und gehörig lange andauernder Rothgluth ziemlich vollständig im Untersatze an, wird ausgeschlagen und verwogen.

Probe auf metallisches Antimon. Die auf metallisches Antimon zu untersuchenden Erze, in welchen dasselbe als Schwefelantimon verhanden ist, können entweder geröstet oder ungeröstet probirt werden. Im ersteren Falle, welcher indess weniger empfehlenswerth ist, muss das Erz mit ganz besonderer Vorsicht ohne Zusatz von Kohle völlig todtgeröstet werden. Die geröstete Masse, welche das Antimon als eine Verbindung von Antimonoxyd mit Antimonsäure enthält, wird hierauf einer reducirenden Schmelzung unterworfen und zwar beschickt man sie zu dem Zwecke entweder mit 1—3facher Gewichtsmenge schwarzen Flusses oder einem diesem gleich wirkenden Gemenge von Pottasche und Mehl (auf 100 Theile gereinigte Pottasche 10—15 Theile Weizen- oder Roggenmehl) unter Zusatz von 25 Proc. Boraxglas und einer Kochsalzdecke.

Das Ausbringen von metallischem Antimon aus 100 Theilen reinen Schwefelantimons ist kaum über 64—65 Proc.

Die Probe mit ungeröstetem Erze wird nach Art einer Bleiprobe ausgeführt. Man setzt der abgewogenen Menge die dreifache Gewichtsmenge schwarzen Flusses, 25 Proc. Boraxglas und zur vollständigen Zersetzung eines sich bildenden Doppelsulfurides von Schwefelantimon und Schwefelalkali auf 100 Theile reines Schwefelantimon etwa 42 Theile reine Eisenfeile zu, und giebt ebenfalls eine starke Kochsalzdecke. 100 Theile reines Schwefelantimon geben auf diese Weise 66—68 Proc. Antimon.

Von Levol*) ist eine neue, genauere Probirmethode zur Bestimmung des Antimongehaltes im Schwefelantimon angegeben worden. Sie unterscheidet sich von den vorhin mitgetheilten dadurch, dass das zur vollständigen Zersetzung des Schwefelantimons erforderliche Eisen, denselben nicht als Eisenfeile, sondern in einem Zusatze von Kaliumeisencyanür (gelben Blutlaugensalz) dargeboten wird. Levol mengt nämlich 1 Gewichtstheil Schwefelantimon mit 2 Theilen wasserfreiem gelben Blutlaugensalz, bedeckt das Gemenge mit $^1/_2$ Theil gepulverten weissem Cyankalium und schmilzt das Ganze bei Kirschrothgluth in einem Thontiegel. Man soll dadurch aus reinem Antimonglanz bis 72 Proc. Metall erhalten. Der Antimonkönig ist ebenfalls, wie bei der gewöhnlichen Methode, wo man metallisches Eisen anwendet, eisenhaltig, Levol fand bis 3 Proc. darin. Die ausserordentliche Zertheilung, in welcher das Eisen bei dem Levol'schen Verfahren den Sulfuriden dargeboten wird, in Verbindung mit dem Umstand, dass die Reduction bei nicht hoher Temperatur schon vollständig stattfindet, erklären die grössere Ausbeute im Vergleich mit den gewöhnlichen Probirmethoden.

Gewinnungsmethoden des Antimons.

Der Darstellung des metallischen Antimons geht entweder eine Saigerung der Erze voran, in welchem Falle man aus

*) Ann. d. Chem. et de Phys. April 1856. p. 472. Berg- u. hüttenm. Zeitg. 1856. S. 320.

dem erhaltenen Schwefelantimon das Metall darstellt, oder man verarbeitet die Erze direct auf Metall.

Die Aussaigerung des Schwefelantimons aus den beibrechenden strengflüssigen Gangarten erfolgt:

a) in Tiegeln (Töpfen) oder Röhren und

b) in Flammöfen.

Aussaigern in Tiegeln und Röhren. Die Gefässe, in welchen diese einfache Arbeit vorgenommen wird, erhitzt man entweder in offenen Heerden oder in Flammöfen. Ueber die Vortheilhaftigkeit der einen oder der andern Methode müssen Localverhältnisse entscheiden.

Zu Malbosc*) (Ardèche-Depart.) legt man auf einer zubereiteten Heerdsohle einen länglichen Canal von 0,4 Met. Breite und 0,25 Met. Höhe an. In diesen Canal stellt man 25—30 Stück konische, am Boden durchlöcherte Töpfe von 0,33 Met. Höhe und 0,22 Met. oberer Weite in eine Reihe. Jeder Topf wird mit 25 Kilogr. rohem Erze besetzt, den Raum aber um die Tiegel herum füllt man mit Steinkohle und zündet diese durch Reisig an. Man macht gewöhnlich in 40 Stunden 4 Schmelzungen, der Untersatz ist dann gefüllt und die Arbeit muss unterbrochen werden. Die Untersätze werden in zwei genau an einander passende Hälften zerschlagen, damit man sich ihrer nochmals bedienen kann, allerdings geht bei jeder Schmelzung mindestens die Hälfte derselben verloren. Die Töpfe reinigt man dann ebenfalls von den Rückständen, wobei durchschnittlich etwa die Hälfte derselben unbrauchbar wird. Zum Ausbringen von 100 Kilogr. Antimonium crudum sind circa 300 Kilogr. Steinkohle und 40 Kilogr. Holz erforderlich.

Zu Wolfsberg am Harz wird das möglichst gereinigte Grauspiessglanzerz in Thontöpfe mit Oeffnungen am Boden gebracht. Diese Töpfe stehen in einer Reihe zwischen zwei Mauern, welche man aus lose zusammengestellten Steinen aufführt und die zur Zusammenhaltung des Brennmaterials und der Hitze dienen. Der Untersatz jedes Topfes ist mit Asche oder Erde umgeben. Die zurückbleibenden Gangarten halten stets und namentlich wenn das Erz in Folge zu schneller Erhitzung zerbröckelt, mehr oder weniger Schwefelantimon

*) Dumas, angew. Chemie. IV. 146.

mechanisch zurück und zwar enthalten sie $^1/_{10}$ bis $^1/_4$ ihres Gewichts Schwefelantimon. Die ärmeren strengflüssigen Erze erhitzt man jetzt in Tiegeln, welche nebst ihrem Untersatze in einem Flammofen sich befinden.*)

Zu La-Lincouln im Haute-Loire-Depart. hat man einen kreisrunden Ofen mit einer bis zur Mitte desselben gehenden Feuerung und 4 unter rechten Winkeln gegen einander gerichteten Füchsen, welche sich über dem Gewölbe des Ofens vereinigen. Der Ofen fasst 75 thönerne, konische Töpfe von 19 Zoll Höhe, 11 Zoll oberem und 9 Zoll unterem Durchmesser. Der mit 5 Löchern versehene Boden steht auf einem bauchigen Untersatz von 9 Zoll Höhe und 10 Zoll oberer Weite. In jeden dieser Töpfe kommen 40 Pfd. Erz und zwar zu unterst $^1/_3$ reicheres, hierauf $^1/_3$ mit Gangart gemengtes und oben $^1/_3$ armes. 1 Stunde lang hält man die Temperatur niedrig, um das Zerspringen der Erzstücke so viel als möglich zu verhindern, dann feuert man 3 Stunden stärker, die letzten 2 Stunden aber wieder schwächer, um möglichst wenig Metall zu verflüchtigen. Nach 20—24stündiger Abkühlung nimmt man aus jedem Untersatze den 20—24 Pfd. schweren Kuchen von Schwefelantimon heraus. Auf 3000 Pfd. Erz verbraucht man 15—16 Cubik-Fuss Birkenholz und bringt gegen 50 Proc. Schwefelantimon aus. Der Verbrauch an Töpfen ist nicht unbedeutend.

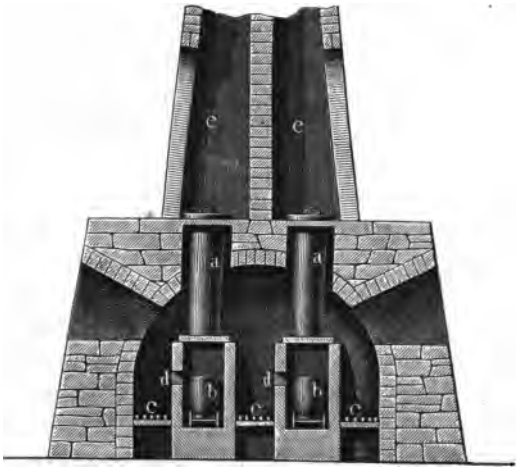
Zu Schmöllnitz in Ungarn wendet man ebenfalls runde Oefen an, bei denen die Tiegel auf einem Untersatze stehen, der eine Verlängerung nach aussen hat, welche in einen bedeckten Tiegel zur Seite einmündet. In Bezug auf Brennmaterialersparung geben diese Oefen ziemlich günstige Resultate.

Auf der schon früher erwähnten Hütte zu Malbosc wendet man jetzt auch Oefen an, in welchen das Aussaigern in stehenden Röhren ausgeführt wird. Diese Oefen, deren Construction aus beistehender Figur 1 zu ersehen, empfehlen sich ebenfalls durch geringen Aufwand von Brennmaterial, wohlfeile Arbeitslöhne und Geringhaltigkeit der Rückstände. Jeder Ofen hat 4 Cylinder, von denen jeder 500 Pfd. Erz fasst und etwa

*) Lampadius schlägt in seinen neuern Fortschritten im Geb. der gesammten Hüttenkunde, Freibg. 1839, S. 245 ein Verschmelzen der Rückstände vom Antimonsaigerprocess mit einem Zuschlage von Glaubersalz über einen Krummofen vor.

3 Wochen aushält. Die Cylinder stehen auf einem Teller, in welchem sich ein Loch zum Ausfliessen des Schwefelantimons befindet. Das abfliessende Schwefelantimon muss eine bläuliche, nie eine rothe Farbe zeigen, indem sonst die Temperatur zu hoch ist. Nach 3 Stunden werden die Rückstände aus den Cylindern entfernt, und zwar entweder von oben von der Ofendecke aus, oder unten durch einen im Cylinder gelassenen Ausschnitt, der während der Saigerung mittelst eines Thonpfropfes verschlossen ist. Man bringt circa 50 Proc. Schwefelantimon aus und braucht auf 100 Theile erzeugtes Schwefelantimon 64 Theile Steinkohle. Dieses zu Malbosc eingeschlagene Verfahren stellt sich weit vortheilhafter heraus, als das Seite 5 erwähnte, denn es kosten bei letzterem 100 Kilogr. ausgebrachtes Schwefelantimon an Arbeitslohn 2,21 Fr. und an Brennmaterial 6,34 Fr., während dasselbe Ausbringen bei dem in Rede stehenden Verfahren nur 1,53 Fr. Arbeitslohn und 1,28 Fr. Brennmaterial erfordert.

Fig. 1.



Aussaigern in Flammöfen. Diese Methode der Aussaigerung empfiehlt sich besonders durch ihre Wohlfeilheit, ist indess mit einem grossen Verluste durch Verflüchtigung verbunden und nur dann anwendbar, wenn die Erze höchst geringe Gewinnungskosten verursachen und es mehr darauf ankommt, Zeit und Brennmaterial zu sparen, als möglichst viel Schwefelmetall aus dem Erze darzustellen. Das Erz wird auf den geneigten Heerd eines Flammofens gebracht, der nach Art eines Treibheerdes eingerichtet sein kann und nur an seinem tiefsten Punkte eine Stichöffnung haben muss. Das

im Anfange sich aussaigernde Schwefelmetall fliesst stets durch die offenbleibende Stichöffnung aus dem Ofen ab. Gegen das Ende des Processes, wenn sich eine Schlackendecke gebildet hat, verschliesst man die Stichöffnung und feuert stärker. Das noch im Erze zurückgebliebene Schwefelmetall sammelt sich unter der Schlackendecke und wird endlich abgestochen. Die Schlacke zieht man durch eine in der Seitenmauer befindliche Thüre, welche auch zugleich zum Eintragen des Erzes dient, aus dem Ofen. Es können auf diese Weise 10 — 12 Ctr. in kurzer Zeit ausgesaigert werden. Man hat das Verfahren zu Ramée in der Vendée und zu Linz angewendet.

Darstellung des metallischen Antimons. Zur Darstellung des metallischen Antimons (Regulus Antimonii) können zwei Methoden angewendet werden. Entweder zersetzt man das ausgesaigerte rohe Schwefelantimon (nach Befinden auch das gehörig rein aufbereitete Erz) unmittelbar durch angemessene Zuschläge, oder man röstet das Schwefelmetall und unterwirft die geröstete Masse einem reducirenden Schmelzen.

Die Zersetzung des Schwefelantimons oder des rohen reinen Erzes wird in Tiegeln oder nach Karsten's Vorschlag*) am zweckmässigsten auf dem Heerde eines Flammofens ausgeführt. Das Zersetzungsmittel, welches man dabei anwendet, ist Eisen und zwar Schmiedeeisen. Es entstehen bei hinreichend hoher Temperatur und richtigem Verhältniss zwei Producte, metall. Antimon und Schwefeleisen. 100 Theile Schwefelantimon bedürfen 42 Theile Eisen. Wird das Eisen in grösserer Menge angewendet, so entsteht eine schwer schmelzbare Legierung von Antimon und Eisen und es erfolgt keine vollständige Trennung des Regulus von dem Schwefeleisen. Da indess dieser Reductionsprocess, sobald er möglichst vollständig stattfinden soll, eine ziemlich hohe Temperatur erfordert und dann eine nicht unbeträchtliche Verflüchtigung von Antimon zur Folge haben würde, so setzt man Körper zu, welche mit dem gebildeten Schwefeleisen eine leicht schmelzbare, dünnflüssigere und specifisch leichtere Verbindung geben und dies sind Schwefelalkalimetalle. Man mengt nämlich dem Schwefelantimon schwefelsaures Natron und Kohle

*) Dessen System der Metall. Bd. 4. S. 544.

bei, woraus in der Glühhitze Schwefelnatrium gebildet wird. 100 Schwefelantimon, 42 Eisen, 10 wasserfreies schwefelsaures Natron und $2^1/_2$ Kohle sind als das passendste Verhältniss befunden worden, bei welchem man aber immer nur bis 64 Proc. Antimon erhält. Ein Ueberschuss von Schwefelnatrium veranlasst die Bildung von Sulfantimoniit und sonach einen Verlust an Antimon.

Nach Berthier*) erhält man aus 100 Theilen reinen Schwefelantimon, bei Zusatz von 55—60 Eisenhammerschlag, 50 kohlensauren Natron und 10 Kohle, 65—67 Theile Metall.

Das auf eine der vorerwähnten Methoden dargestellte Metall besitzt nicht diejenige Reinheit, welche in den meisten Fällen bei der technischen Verwendung desselben verlangt wird und muss daher einer Reinigung unterworfen werden. Es enthält am häufigsten, theils von den den Antimonglanz begleitenden Erzen, theils von den zur Zersetzung angewendeten Materialien herrührend, Kupfer, Blei, Eisen, Arsen, Schwefel etc. etc. Die zweckmässigste Methode zur Abscheidung von Kupfer, Eisen, Arsen und Schwefel ist von Liebig**) angegeben worden. Man schmilzt nämlich 16 Th. des unreinen Metalls mit 1 Th. Schwefelantimon und 2 Th. trocknem kohlensaurem Natron eine Stunde lang in einen hessischen Tiegel, trennt nach dem Erkalten die Schlacke von dem Regulus, schmilzt diesen zum zweiten Male mit $1^1/_2$ Theil kohlensaurem Natron eine Stunde lang und endlich auf gleiche Weise zum dritten Male mit 1 Theil kohlensaurem Natron. Die Schlacke vom ersten Schmelzen ist dunkelbraun, die vom zweiten hellbraun, die vom dritten Schmelzen gelblich weiss. Es werden bei diesem Verfahren Kupfer und Eisen durch das zugesetzte Schwefelantimon in Schwefelmetalle verwandelt, welche mit dem entstehenden Schwefelnatrium und dem Natron zu Schlacke schmelzen, das Arsen aber wird durch den Sauerstoff des Natrons zu Arsensäure oxydirt und geht mit Natron verbunden ebenfalls in die Schlacke. Die völlige Abscheidung des Arsens erfolgt nicht eher, als bis alles Eisen als Schwefel-

*) Dessen Handbuch der metall.-analyt. Chemie, übers. von Kersten. Bd. 2. S. 460.

**) Ann. d. Pharm. 19, 22. 22, 58.

eisen entfernt ist, man muss daher, um ein vollkommen arsenfreies Antimon zu erhalten, in den Fällen, wo der Regulus sehr viel Eisen und daher keinen oder nur wenig Schwefel enthält, den Zusatz von Schwefelantimon verstärken (auf 16 Schwefelantimon, 4 Schwefelantimon und 4 kohlensaures Natron). Namentlich bei der letzten Schmelzung hat man dahin zu sehen, dass keine Kohle in den Tiegel fällt, indem sonst Arsen aus der eisenhaltigen Schlacke reducirt wird.

Ein Bleigehalt lässt sich aus dem metallischen Antimon auf trocknem Wege nicht entfernen. Nach Mitscherlich kann man das Schwefelantimon, welches zur Darstellung von metallischem Antimon verwendet werden soll, dadurch von Blei befreien, dass man 100 Theile mit ohngefähr 4 Theilen Eisen zusammenschmilzt, wobei ein Regulus fällt, der neben Antimon das Blei und solche Metalle enthält, die leichter reducirbar sind als Antimon.

Kalium und Natrium können aus dem Antimon durch Schmelzen desselben mit Salpeter und Antimonoxyd entfernt werden.

Bei der Darstellung des metallischen Antimons aus gerösteten Erzen wird das Röstgut mit Reductions- und Entschwefelungsmitteln geschmolzen, das hierbei erhaltene, stets noch unreine Product aber unter Zusatz alkalihaltiger Flussmittel durch Umschmelzen gereinigt. Von Simonin ist in neuerer Zeit über diese Gewinnungsmethode des Antimons im Grossen, in einer Beschreibung der Antimonhütte zu Septèmes im Departement du Rhône ausführlich Mittheilung gemacht worden.*)

Die Erze, welche man an diesem Orte verhüttet, sind Antimonblüthe ($\bar{S}b$), Rothspiessglanzerz ($2\,\dddot{S}b + \bar{S}b$) und Antimonglanz, und kommen, die oxydirten Erze vorzugsweise aus der Provinz Constantine, die geschwefelten hauptsächlich aus Korsika und Toskana, zum Theil auch aus Algier. Die beibrechenden Gangarten sind Kalk, Thon, Schiefer, auch wohl Quarz. Die oxydirten Erze halten nach der trockenen Probe gegen 60 Proc. Antimon, die geschwefelten 45—55 Proc.

*) Bulletin de la société de l'industrie min. Tome. III. livr. 4. p. 577. Hier aus der Berg- und hüttenm. Zeitg. 1859. Nr. 21.

Behufs der Röstung wird das sehr fein gemahlene und gesiebte Erz in Posten von 250—300 Kilogr. in einen Röstofen gebracht, dessen horizontaler Heerd eine eiförmige Gestalt von circa 2,5 Met. Länge und 1,4 Meter grösster Breite hat; zu beiden Seiten des Heerdes liegt eine Feuerung von 1,6 Met. Länge und 0,35 Met. Breite. Die flüchtigen Röst- und Verbrennungsproducte ziehen durch eine Oeffnung in der Nähe der Arbeitsthür nach der Esse. Vor der Arbeitsöffnung befindet sich zum Schutze der Arbeiter gegen die Antimondämpfe ein 2 Met. langer und 0,8 Met. breiter Schornstein. Die Hütte hat drei solcher Röstöfen. Die Röstung wird so geführt, dass im Anfange die Thüren geschlossen bleiben; nach etwa 2 Stunden öffnet man den Ofen, bricht das Röstgut auf, rührt es bei sehr mässigem Feuer fortwährend bis zum Ende der Arbeit, d. i. sobald die Entwickelung der Antimondämpfe aufhört, um, wozu 6 Stunden erforderlich sind. Das Schwefelantimon verwandelt sich in das sogenannte Spiessglanzglas, eine Verbindung von Antimonoxyd und Schwefelantimon, welche keine constante Zusammensetzung hat. Bei gut geleiteter Röstung sollen sich höchstens 2 Proc. Antimon verflüchtigen.

Das Röstgut wird hierauf mit ungerösteten, oxydirten Erzen vermengt, dem Schmelzprocess unterworfen. Die Schmelzöfen, deren auf der Hütte 2 sind, haben eine eirunde Form wie die Röstöfen; der Heerd ist 2,4 Met. lang und 1,6 Met. in der Mitte, an der Feuerbrücke aber 1 Meter breit. Er ist stark concav, von der Rückwand des Ofens gegen den Stich zu geneigt und besteht aus feuerfesten Barnsteinen. Das Gewölbe enthält eine verschliessbare Oeffnung zum Einlassen der Zuschläge. Unter der an der Vorderseite befindlichen Arbeitsöffnung liegt der Stich, davor in der Hüttensohle ein Stichheerd von 0,8 Meter Durchmesser. Jeder Schmelzofen steht durch einen besonderen Schornstein und eine Art Fuchs mit dem Hauptschornsteine der Hütte in Verbindung. Ehe der Rauch aber in diesen treten kann, muss er einen Canal, den sogenannten Condensator, durchziehen, dessen Länge 300 bis 380 Fuss beträgt. Hier lagert sich noch eine ziemliche Menge Hüttenrauch ab, der von Zeit zu Zeit gesammelt und zum Schmelzen zurückgegeben wird. Sein Gehalt an Antimon geht bis zu 50 Proc. Trotz diesen Condensators entweicht

aus dem Hauptschornsteine immer ein dicker weisser Qualm, der einen ziemlich starken Verlust durch Verflüchtigung anzeigt. Dieser Verlust erreicht oft 14—15 Proc. des ganzen im Erze enthaltenen Metalls.

Das geröstete Erz wird mit ungerösteten oxydirten Erzen gemengt in den Schmelzofen gebracht und zwar besteht der Posten für eine Charge aus 180—250 Kilogr. rohem und geröstetem Erz, Hüttenrauch etc., 40—50 Kilogr. Zuschlägen von Kochsalz, Soda und Glaubersalz, letztere beide jedoch nur in sehr geringer Menge und Glaubersalz meist gar nicht, 30 bis 35 Kilogr. Holzkohlenklein und 100—150 Kilogr. Schlacken von der vorigen Charge. Zuerst lässt man die Zuschläge durch die obere Oeffnung in den Ofen ein oder wirft sie mit der Schaufel durch die Arbeitsthür; nach circa 1 Stunde sind dieselben in gutem Fluss, worauf man die übrigen Bestandtheile der Beschickung, die auf der Hüttensohle vorgerichtet waren, durch die Arbeitsthür hinzubringt. Es geschieht dies aber nach und nach, indem man etwa alle Viertelstunden eine Schaufel voll (circa 20 Kilogr.) in den Ofen wirft. Der Arbeiter rührt während dessen das Schmelzgut um und entfernt den gebildeten Schaum. Man verstärkt endlich das Feuer und sticht ab.

Der chemische Vorgang bei diesem Schmelzprocesse ist folgender: Im Anfange wird sowohl das oxydirte Erz wie auch das Oxysulphuret durch die Kohle und die Soda reducirt, die fremden Metalle werden dabei grösstentheils als Schwefelmetalle und Chlorüre in die Schlacke geführt, indem sie durch das Kochsalz und das in Schwefelnatrium übergegangene Glaubersalz reducirt werden. Die Soda dient ausserdem zur Verschlackung der Gangarten und wirkt, wie auch die übrigen Zuschläge, als Flussmittel. Indem diese ferner das geschmolzene Metall bedecken, verhindern sie Verlust an Metall, sowohl durch Oxydation, wie durch Verflüchtigung.

Je nach Umständen dauert die ganze Operation 4 bis 6 Stunden und man verbraucht 250—300 Kilogr. Brennmaterial (ein Gemenge von Braun- und Steinkohlen) für jede verarbeitete Schmelzpost.

Da das Kochsalz nicht nur wegen der Steuer ein kostspieliger Zuschlag ist, sondern auch sehr zerstörend auf die

Sohle und die inneren Wände des Ofens einwirkt, so hat man seine Zuflucht zu den Rückständen der Salpeterraffinerie als Zuschlag genommen. Diese Rückstände bestehen namentlich aus Chlorkalium, Kochsalz und Chlormagnesium mit verschiedenen salpetersauren Salzen und eignen sich zu dem angegebenen Zwecke in derselben Menge wie das Kochsalz, kosten am Orte aber bedeutend weniger als letzteres.

Der bei der Schmelzung erhaltene Antimonkönig wird zugleich mit den erstarrten Schlacken aus dem Stichheerd gehoben, nachdem man diese entfernt hat, schlägt man das Antimon in Stücke.

Das erhaltene Product ist noch unrein und muss, um verkäuflich zu werden, durch Umschmelzen gereinigt werden. Dieses Umschmelzen erfolgt in feuerfesten Tiegeln, welche auf der Sohle eines Flammofens (Raffinirofens) stehen. Die Tiegel werden auf der Hütte aus feuerfestem Thon gefertigt, halten aber dennoch meist nur 5—6 Operationen aus, selten bis 10. Der Raffinirofen hat eine ebene Sohle von der Form einer der Länge nach durchgeschnittenen Tonne, vorn und hinten an der geraden Seite 1,2 Met., in der Mitte 1,5 Met. breit und 2,1 Met. lang. Die Sohle liegt 0,15 Met. unter der Feuerbrücke. Die Höhe des Gewölbes über dem Heerde ist in der Mitte 0,5 Met., hinten 0,25 Met., über der Feuerbrücke 0,2 Meter. Aus der hinteren linken Ecke des Heerdgewölbes geht der Fuchs in eine Esse. Der Rost ist 1,5 Met. lang, 0,5 Met. breit und liegt 0,4 Met. unter dem Gewölbe. Die Arbeitsöffnung an der vorderen bauchigen Seite des Heerdes ist 0,5 Met. breit. Die Tiegel, welche erst kurz vor Beginn der Operation aus dem Vorwärmofen kommen, werden auf der Sohle des Raffinirofens aufgestellt, ungefähr 20 an der Zahl. Jeder erhält gegen 22 Kilogr. Metall. Dazu giebt man, um die Raffination zu erleichtern, als Flussmittel 6 bis 8 Kilogr. schwefel- und kohlensaures Natron, vermischt mit etwas Kochsalz und sehr reinem oxydirten Antimonerz. Der Ofen wird bis zur schwachen Rothgluth geheizt und möglichst gleichmässig auf dieser Temperatur erhalten. Die Arbeit dauert durchschnittlich 6 Stunden und man verbraucht 200—250 Kilogr. Kohle. Wenn sie beendet ist, giesst man den Inhalt der Tiegel in Formen und setzt sie wieder in den Vorwärmofen,

Die Antimonbrode wiegen 10—12 Kilogr., man befreit sie nach dem Erkalten von der sie überdeckenden Sehlacke, welche sehr reich an Antimon ist und die Bildung der farrnkrautähnlichen Zeichnungen auf der Oberfläche des Antimons zu begünstigen scheint, die man als Zeichen der Reinheit desselben ansieht, und bringt sie als raffinirtes Antimon in den Handel.

Ausser der eben beschriebenen Verarbeitung im Flammofen hat man zu Septèmes noch eine Darstellung von Antimon im Schachtofen mit gutem Erfolge versucht. Man unterwirft dieser Methode nur ärmere und unreinere Erze, welche sich nicht mit Vortheil im Flammofen verarbeiten lassen.

Die Erze, welche einen mittleren Gehalt von 30—40 Proc. haben, werden separirt und fein gepocht, hierauf aber in einen grossen Röstofen für Bleierze geröstet. Dieser Ofen ist 4 Met. breit, 4,5 Met. lang, an der Feuerbrücke 1 Met. und am Fuchs 0,4 Meter hoch. Die Sohle des Heerdes ist horizontal. Man röstet auf einmal 1000 Kilogr. Erz und zwar 6 Stunden lang, wozu 200 Kilogr. Kohle erforderlich sind. Das Erz nimmt 12 Proc. an Gewicht ab, der Verlust an Antimon beträgt 2 Proc.

Das so geröstete Erz wird in einem 3förmigen Schachtofen, der von der Form bis zur Gicht 3,3 Met. hoch, 0,8 bis 0,9 Met. tief, sowie 0,6 Met. und als Spurofen mit verdecktem Auge zugemacht ist, verschmolzen. Man setzt in 24 Stunden 2000—2500 Kilogr. Erz durch und verbraucht dabei 1000 bis 1250 Kilogr. Kokes. Als Product fällt ein unreines Metall mit 92—95 Proc. Antimon. Dieses unreine Metall wird dann raffinirt.

Als Zuschlag braucht man nur Kochsalz und zwar 10 bis 12 Proc. In einer Charge werden 300 Kilogr. Metall mit 30—35 Kilogr. Salz verschmolzen und man nimmt in 24 Stunden 8 Operationen vor. Oft genügt eine Schmelzung nicht, um das Metall rein zu erhalten, man muss sie in diesem Falle wiederholen.

Die Vortheile der Schachtofenarbeit gegen die erste Methode bestehen darin, dass sie ausser den verringerten Hüttenkosten auch ein besseres Ausbringen gestattet, beides aber nur bei armen Erzen, die im Flammofen nicht verwendbar sind.

Die Hüttenkosten betragen bei der Flammofenarbeit pro 100 Kilogr. Metall circa 41,5 Frcs., beim Verschmelzen im Schachtofen aber nur 36,5 Frcs.

Anwendung des Antimons. Das Antimon findet nur eine verhältnissmässig geringe Verwendung. Am häufigsten wird es benutzt zur Darstellung der Buchdruckerlettern (4—5 Theile Blei, 1 Theil Antimon), zur Anfertigung von Britannia-Metall (9 Theile Zinn, 1 Theile Antimon), Queen's Metall (9 Zinn, 1 Antimon, 1 Wismuth, 1 Blei), Pewter (100 Zinn, 8 Antimon, 2 Wismuth, 2 Kupfer oder 100 Zinn und 17 Antimon). In neuerer Zeit wird es mehrfach zu Metallcompositionen für die Achslager von Eisenbahnfahrzeugen verwendet und zwar zu den sogenannten Weissgusslagern. Die Zusammensetzung derselben besteht hauptsächlich aus Zinn und Blei mit 3—11 Proc. Kupfer und 6—20 Proc. Antimon. Von Simonin ist es in dem oben angeführten Aufsatze über die Antimonhütte zu Septèmes zum Ueberziehen von Eisenblech und anderen Eisenwaaren anstatt des Zinks oder Zinns vorgeschlagen werden; auch sollen nach Demselben nicht ungünstige Versuche gemacht worden sein, aus dem Antimon eine das Blei- oder Zinkweiss ersetzende weisse Farbe darzustellen. Der medicinische Verbrauch des Antimons ist nur von geringem Belange.

II. Wismuth.

Eigenschaften. Das Wismuth ist von röthlich zinnweisser Farbe, stark glänzend und auf dem Bruche blättrig krystallinisch. Es ist mittelmässig hart, spröde, so dass es leicht in Pulver verwandelt werden kann, jedoch bei vorsichtigen Hämmern etwas dehnbar. Sein specifisches Gewicht ist im rohen Zustande nach Scheerer und Marchand 9,783, im chemisch reinen Zustand 9,799 bis 19° C. Nach Denselben nimmt das specifische Gewicht dieses Metalls nach starkem Druck eher ab als zu. Es schmilzt nach Crighton bei 249° C., nach Erman bei 265° C.; hierauf abgekühlt, erstarrt es unter Ausdehnung von wenigstens $^1/_{32}$. In hoher Temperatur verdampft es. Das in den Handel kom-

mende Wismuth enthält gewöhnlich etwas Schwefel, Arsen, Eisen, Nickel und andere Metalle, von denen es zum Theil durch anhaltendes Schmelzen mit einer geringen Menge Salpeter, befreit werden kann. Um es schön krystallisirt zu erhalten, schmilzt man nach Quesneville käufliches Wismuth in einen Tiegel und fügt von Zeit zu Zeit etwas Salpeter unter Umrühren hinzu, bis nach längerem Erhitzen bei einer zur Schmelzung des Salpeters hinreichenden Temperatur eine herausgenommene Probe an der Luft nicht mehr eine blaue, violette oder rosenrothe, beim Erkalten verschwindende Farbe erhält, sondern sich grün und goldgelb färbt (ein Beweis der erfolgten Oxydation der fremden Metalle), und diese Farben behält. Man reinigt hierauf die Oberfläche, legt auf den Deckel des Tiegels einige Kohlen, lässt so erkalten und wenn sich eine starre Kruste gebildet hat, durchstösst man diese und giesst das im Innern noch flüssige Metall aus. Nach dem Zerschlagen des Tiegels und dem Zersägen der Metallmasse findet man die Höhlung derselben mit schönen und grossen Krystallen (dem Hexaëder sehr nahe stehenden Rhomboëdern) angefüllt.

Von den Wismutherzen und dem Probiren derselben.

Wismutherze. Das Wismuth gehört zu den seltener vorkommenden Metallen und zwar kommt es dann meist im gediegenen (regulinischen) Zustande vor, selten als Oxyd (Wismuthocker, $\ddot{\text{Bi}}$) und in Verbindung mit Schwefel (Wismuthglanz, $\dddot{\text{Bi}}$). Andere Verbindungen des Wismuths mit Tellur, Phosphorsäure, Kieselsäure etc. gehören zu den mineralogischen Seltenheiten. Als eigentliches Wismutherz ist nur das gediegene Wismuth zu betrachten. Dasselbe findet sich fast stets auf Gängen im Ur- und Uebergangsgebirge, und zwar vorzugsweise häufig mit Kobalt- und Nickelerzen, so z. B. bei Schneeberg im sächsischen Erzgebirge auf den dasigen Kobalterzgängen, welche im Thonschiefer, Glimmerschiefer und Granit aufsetzen. Das gediegene Wismuth ist nächst dem Speisskobalt auf diesen Gängen das häufigste Erz, und findet sich derb und eingesprengt in Quarz, Hornstein, Kalkspath und Speisskobalt oder mit diesen Mineralien unregelmässig vermengt in den verschiedenartigsten Formen (baumförmig, gestrickt etc.)

Probirverfahren. Die Bestimmung des Wismuthgehaltes eines Erzes, welches dieses Metall nur im gediegenen Zustand enthält, kann durch Aussaigerung in derselben Weise erfolgen, wie früher bei der Probe auf Schwefelantimon S. 3 angegeben ist. Man nimmt zu dieser Probe 1 Pfd. Erz in nussgrosse Stücke zerkleint. Da diese Probirmethode die grösste Aehnlichkeit mit der Zugutemachung der Wismutherze im Grossen hat, so kann sie als Anhalten für die Werthabschätzung eines zur Verhüttung bestimmten Erzes dienen. Auf Genauigkeit kann die Methode indess wenig Anspruch machen, da nicht zu vermeiden ist, dass Kügelchen des Metalls in und zwischen den Erzstückchen zurückbleiben.

Enthält das Erz ausser erdigen Bestandtheilen nur gediegen Wismuth, vielleicht mit Wismuthglanz oder Wismuthocker, so wird von einer richtig genommenen Durchschnittsprobe ein Probircentner*) abgewogen, mit dem zwei- bis dreifachen Gewicht schwarzen Flusses und 50—100 Proc. Boraxglas gemengt und mit einer sehr starken Kochsalzdecke bedeckt in einen Tiegel bei nicht zu starker Hitze, wegen der leichten Verflüchtigung des Wismuths in hoher Temperatur, geschmolzen. Sind freilich, wie diess nicht selten der Fall ist, fremde Metalle, z. B. Zinn, Kupfer, Blei im Erze mit enthalten, so muss der Wismuthgehalt in dem ausgeschiedenen Metallkorn durch eine Analyse desselben auf nassem Wege bestimmt werden, da sich die genannten Metalle mit reduciren.

In wismuthhaltigen Kobalt- und Nickelerzen kann der Wismuthgehalt ziemlich genau nach folgendem Verfahren ermittelt werden. Sind, wie diess gewöhnlich der Fall, Nickel und Kobalt an mehr Arsen gebunden, als in der Verbindung von $(Ni, Co)^2 As$, so müssen sie zunächst von diesem Ueberschusse befreit werden; es geschieht diess durch vorsichtiges Erhitzen des abgewogenen Probircentners Erz in einem verschlossenen Tiegel, welcher auch später zur Schmelzung verwendet werden kann. Auf die erkaltete, gewöhnlich zusammengesinterte Masse, schüttet man ein 10—25 Probirpfund wiegendes Stückchen Eisen, sowie eine genau abgewogene

*) Die Grösse des bei dokimastischen Proben angewendeten sogenannten Probircentners ist verschieden. So ist derselbe z. B. am Harz = 3,654 Gramm, in Freiberg = 3,75 Gramm, in Przibram = 10 Gramm.

Menge Probirblei, welche ungefähr der vierfachen Menge des etwa zu erwartenden Wismuthgehaltes entspricht. (Dieser Zusatz von Blei ist nothwendig, indem sonst das spröde Wismuth nicht leicht von den ebenfalls sich ausscheidenden spröden Arsenmetallen zu trennen ist.) Auf die so vorgerichtete Probe giebt man ein Gemenge von 2 Probircentnern schwarzen Fluss mit $^1/_2$ bis 1 Ctr. Boraxglas und zuletzt eine Kochsalzdecke, auf welche noch ein Stückchen Holzkohle gelegt wird. Der bedeckte Tiegel wird hierauf einer halbstündigen starken Rothgluth ausgesetzt. Nach dem Erkalten und Zerschlagen desselben zeigt sich unter der gutgeflossenen Schlacke ein Korn von Arsenmetallen, an welchem sich entweder unten, oder wie es meist der Fall ist, an der Seite, das zugesetzte Blei mit dem in der Probe enthaltenen Wismuth befindet. Durch einige vorsichtige Schläge zerspringt das Arsenmetallkorn in mehrere Stücke und die Legirung von Blei und Wismuth wird so weit frei, dass sie von den noch anhängenden Arsenmetalltheilen leicht vollständig gereinigt und ausgewogen werden kann. Das Mehrgewicht des Bleies zeigt den Gehalt an Wismuth an. Da jedoch von dem zugesetzten Blei erfahrungsmässig nur etwa 96 Proc. wieder erhalten werden, so muss diess bei der Berechnung des Wismuthgehaltes mit berücksichtigt werden.

Enthält das zu untersuchende Erz ausser Wismuth noch Kupfer und Blei, so ist, das Kupfer anlangend, ein Gehalt des Königs an diesem Metall nur dann zu befürchten, wenn, was aber höchst selten der Fall sein wird, dieses Metall sich nicht als Schwefelverbindung im Erz befindet, indem es sonst als solches fast vollständig in die Schlacke übergeführt wird. Zur Bestimmung des Wismuthgehaltes bei einem gleichzeitigen Bleigehalt des Erzes giebt es kein anderes Mittel als die Zerlegung des erhaltenen Metallgemisches auf nassem Wege. Man lösst dasselbe in verdünnter Salpetersäure auf, setzt zur Auflösung Schwefelsäure und dampft das Ganze so weit ab, bis die freie Schwefelsäure zu verdampfen anfängt. Nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser, filtrirt man das schwefelsaure Bleioxyd ab, süsst es aus, trocknet, glüht und wiegt es. Das aus dem gefundenen Gewichte berechnete metallische Blei (100 Theile schwefelsaures Bleioxyd = 68,3 Blei) von dem

Gewichte des Metallgemisches abgezogen, ergiebt den Wismuthgehalt. Zur Controle kann man das in die Lösung übergegangene Wismuth durch kohlensaures Ammoniak ausfällen, abfiltriren und das getrocknete und zusammengewickelte Filtrum in eine Probirtute bringen, circa 1 Probircentner schwarzen Fluss darauf schütten, sowie eine Kochsalzdecke geben. Die Tute braucht höchstens $^1/_4$ Stunde eine mässige Glühhitze zu erhalten. Das Wismuth findet sich nach dem Erkalten und Zerschlagen der Tute als Korn am Boden derselben.

Auch mit Hülfe des Löthrohrs lässt sich der Wismuthgehalt eines Erzes ziemlich genau ermitteln. Von im Grossen aufbereiteten Kobalt- und Nickelerzen, welche gediegen Wismuth eingemengt enthalten, ebenso von erdigen Gangmassen mit eingesprengtem Wismuth, wird 0,1 Gramm (1 Löthrohrprobircentner) in ein Thontiegelchen*) geschüttet und wenn, wie oben bemerkt, Kobalt und Nickel in den Erzen an mehr Arsen gebunden sind, als in der Verbindung von $(Ni, Co)^2As.$, der Ueberschuss durch schwaches Erhitzen des zuvor bedeckten Tiegels mit der Löthrohrflamme entfernt. Auf die nach Befinden so vorbereitete Substanz bringt man, je nachdem ein niedriger oder hoher Wismuthgehalt zu vermuthen, 50—200 Milligr. feines Silber in Stückchen oder Körnern und ein circa 50 Milligr. schweres Stückchen Eisendraht, mengt, wenn die Substanz nicht gesintert war, 0,3 Gramm Fluss- und Reductionsmittel**) darunter und bedeckt das Ganze mit circa 600 Milligr. abgeknisterten Kochsalz. Den auf diese Weise gefüllten Thontiegel setzt man in eine der Form des Tiegels entsprechend ausgehöhlte prismatische Holzkohle, die zur bessern Handhabung in einem sogenannten Kohlenhalter sich eingespannt befindet und in welcher der Tiegel durch einen Ring von Eisen- oder Platindraht in seiner Lage erhalten wird, und verdeckt endlich das Ganze mit einer etwas aus-

*) Wegen der speciellen Beschreibung der zu diesen Proben erforderlichen Apparate muss auf Plattner's Probirkunst mit dem Löthrohr, III. Aufl. 1853, verwiesen werden.

**) Bestehend aus einem Gemenge von:

10 Gewichtstheilen kohlensaurem Natron,
13 „ „ Kali,
5 „ Boraxglas,
5 „ trocknem Stärkemehl.

gehöhlten und durchbohrten, ebenfalls prismatischen Kohle. Nach circa 5 Minuten langer Einwirkung einer kräftigen Löthrohrflamme, welche durch eine Oeffnung in der untern Kohle in den innern Raum und zwar auf den untern Theil des Tiegels geleitet wird, ist die Schmelzung beendet.

Wenn die Substanz ausser Wismuth, Arsenverbindungen von Nickel und Kobalt enthält, so findet man nach dem Erkalten und Zerschlagen des Tiegels am Boden desselben eine aus 2 verschiedenen Metallgemischen bestehende Kugel, einem weissen, mehr oder weniger ductilen von Silber und Wismuth und einem grauen spröden von Arseneisen, -nickel und -kobalt. Das erstere Metallkorn wird durch vorsichtiges Umschmelzen mit etwas Boraxglas auf Kohle von etwa anhängenden Schlacken- und Arsenmetalltheilen gereinigt und ausgewogen. Das Gewicht des zugesetzten Silbers abgezogen, giebt den Gehalt an Wismuth im Erz.

Auf dieselbe Weise probirt man Erze, in denen sich das Wismuth als Schwefelwismuth oder im oxydirten Zustande befindet. Enthalten diese Erze gleichzeitig Kupfer, so muss dasselbe, wenn es nicht als Schwefelkupfer vorhanden, durch Erhitzen der abgewogenen Menge im Tiegel, mit 0,1 Gr. Schwefel, in diese Verbindung übergeführt werden. Das Kupfer wird dann, wie schon erwähnt, fast vollständig verschlackt. Ein gleichzeitiger Gehalt des Erzes an Blei macht ebenfalls eine Untersuchung des erhaltenen Metallkornes auf nassem Wege nothwendig. Sie geschieht am zweckmässigsten durch Schmelzen desselben mit doppelt schwefelsaurem Kali in einem Platinlöffel, bis es sich völlig gelöst hat. Nach dem Erkalten behandelt man das geschmolzene Salz mit warmen Wasser, wodurch sich schwefelsaures Silberoxyd und schwefelsaures Kali lösen, während schwefelsaures Bleioxyd und schwefelsaures Wismuthoxyd zurückbleiben. Diesen Rückstand reinigt man durch mehrmaliges Aufgiessen von Wasser. Zur Trennung beider Salze setzt man endlich dem Wasser etwas Schwefelsäure zu, kocht und filtrirt das allein zurückbleibende schwefelsaure Bleioxyd ab, trocknet und wiegt es. Der Gehalt an Wismuth ergiebt sich aus der Differenz. Ein Antimongehalt des Erzes kann durch vorheriges Rösten des Erzes unschädlich gemacht werden.

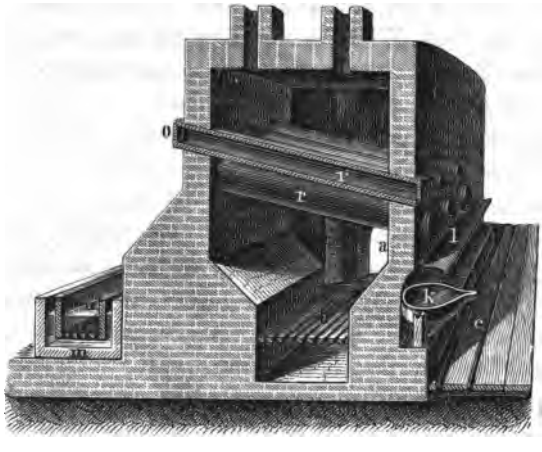
Gewinnungsmethoden des Wismuths.

Das Wismuth wird stets durch Aussaigerung gewonnen. Am unvollkommensten erfolgt diese in offenen Rösthaufen, wie es indess nur selten noch geschieht. Die Gewinnung des Wismuths kann dann blos Nebensache sein und kommt es hauptsächlich nur auf die Benutzung der ausgesaigerten Erze an. Die durch Handscheidung aufbereiteten Erze werden zu diesem Behufe auf einem aus Reisig oder anderen Holzabfällen bereiteten Rostbette, einige Fuss hoch, aufgestürzt, so dass das in dem Erze befindliche Wismuth beim Anzünden des Rostes ausschwitzt, und sich auf die Sohle des Rösthaufens begiebt. Hier sammelt sich das Metall in der Asche in einzelnen grösseren und kleineren Körnern. Nach erfolgtem Erkalten und Abtragen des Rostes wird die Asche zusammengekehrt und geschlämmt, um die Metallkörner von der Asche und den Kohlen zu reinigen. Bei dieser unvollkommenen Arbeit bleibt viel Wismuth im Erz zurück, und das ausgeschmolzene Metall ist mit Erztheilen ungemein verunreinigt, weshalb es umgeschmolzen werden muss.

Vollkommener ist das Verfahren, die Wismutherze auf einem Saigerheerde oder auch in eisernen Röhren, welche von unten durch das auf einem Roste verbrennende Brennmaterial erhitzt werden, auszuschmelzen. Bei Anwendung von Saigerheerden (s. Bd. I. Fig. 29) werden die Erze auf die eisernen Platten gelegt und dann durch aufgelegte und angezündete Kohlen in Glühhitze gebracht. Der Sammelkasten, in welchen das Wismuth rinnt, wird durch eine einfache Rostvorrichtung in solcher Hitze erhalten, dass das Metall darin sogleich durch Abschäumen gereinigt werden kann. Auf die eben erwähnte Weise gewinnt man das Wismuth aus derjenigen Speise, welche bei der Verarbeitung wismuthhaltiger Kobalterze auf Smalte sich abscheidet. Den Saigerheerd hat man wohl auch mit einem Gewölbe umspannt und mit einer besondern Feuerungsvorrichtung in Verbindung gesetzt, so dass der Ofen die Einrichtung eines gewöhnlichen Flammofens mit geneigtem Heerde erhält, nur dass man die Heerdsohle aus eisernen Platten bestehen lässt, welche in der Mitte des Heerdes, wo sie zusammenstossen, die Rinne bilden, in welcher das ausgesaigerte Wismuth aus dem Ofen fliesst.

Am vollkommensten erfolgt die Aussaigerung in eisernen Röhren, in welche das Erz gebracht wird. Die Röhren liegen über einer Feuerung und haben eine etwas gegen den Horizont geneigte Lage. Das vordere, tiefer liegende Ende ist bis auf eine Oeffnung unten am Boden der Röhre geschlossen. Aus dieser Oeffnung fliesst das Wismuth in einen darunter stehenden eisernen Kessel. Die obere Mündung der Röhre, welche ausserhalb der Rückwand des Ofens liegt, versieht man mit einem Deckel. Sie dient zum Eintragen der zu saigernden und zum Ausziehen der abgesaigerten Erze. Man lässt die Rückstände, indem man sie durch diese Oeffnung herauszieht, über einer schiefen Ebene in Wasser fallen, damit sie schnell erkalten und bei dem abermaligen Besetzen der Röhren mit frischen Erzen nicht im Wege sind. Fig. 2 stellt

Fig. 2.



einen solchen Saigerofen vor, wie er in Schneeberg benutzt wird. Der Ofen enthält in 2 Reihen über einander 11 gusseiserne Röhren *r*, deren Querschnitt aus Fig. 3 zu ersehen.

Fig. 3.

Die Röhren der oberen Reihe, 5 an der Zahl, haben einen kleinern Querschnitt, als die der untern, jene sind nämlich 8 Zoll hoch und in der Mitte 6 Zoll weit, diese 12 Zoll hoch und 8 Zoll weit. Jede Röhre ist 2 Ellen lang. *a* die Schüröffnung, *b* der Rost. Das tiefer liegende Ende jeder Röhre ist bis auf eine kleine Oeffnung zum Ablaufen des ausgesaigerten Wismuths

geschlossen. Letzteres fällt zunächst auf 2 nach der Mitte des Ofens zu geneigte Rinnen *l*, von denen in der Figur nur die eine zu sehen, und gelangt von hier in den um eine Axe drehbaren Kessel *k*, in welchem es durch untergelegte Kohlen flüssig erhalten wird. Von Zeit zu Zeit giesst man das Wismuth in eiserne Pfännchen, welche auf einem mit 4 Rädern versehenen Gestelle stehend, mit Hülfe des Gleises *e* leicht wieder entfernt werden können. Die zum Eintragen des Erzes bestimmte Oeffnung *o* wird während des Processes mittelst eines Blechs verschlossen gehalten. Jede Röhre erhält 20—25 Pfd. Erz. Die Dauer der Saigerung beträgt 15—20 Minuten. Die Feuerung erfolgt mit Scheitholz und braucht man davon in 24 Stunden 2 Klaftern. Die Verbrennungsprodukte entweichen durch mehrere Oeffnungen im Gewölbe des Ofens. Das ausgesaigerte Erz wird mittelst einer Kratze in den Kasten *n* gezogen, welcher am Boden durchlöchert ist und sich in einem zum Theil mit Wasser gefüllten Gefäss *m* befindet. Ist der Kasten mit den Rückständen von der Saigerung gefüllt, so wird er mittelst eines Schwengels gehoben, das Wasser fliesst sofort durch die Löcher am Boden aus und die Rückstände können, nachdem der Kasten auf die Hüttensohle gestellt worden, bequem daraus entfernt werden.

Die in Schneeberg zur Saigerung kommenden Erze enthalten durchschnittlich gegen 12 Proc. Wismuth, von welchen indess nur etwa $^2/_3$ auf die erwähnte Weise gewonnen werden, indem das Uebrige in den Rückständen verbleibt. Werden letztere bei hinreichendem Kobalt- und Nickelgehalte auf diese Metalle weiter verarbeitet, so scheidet sich beim Verschmelzen derselben eine wismuthhaltige Speise ab, aus welcher das Wismuth ebenfalls durch Saigerung, welche aber, wie schon oben erwähnt, auf einem Saigerheerde erfolgt, gewonnen wird.

Von Plattner ist ein mit Steinkohlenfeuerung versehener Wismuth-Saigerofen (Bd. I. Figur 60 a und b) vorgeschlagen worden.

Anwendung des Wismuths. Das Wismuth wird fast nur in Verbindung mit andern Metallen verwendet. Diese Legirungen zeichnen sich durch ihre Leichtschmelzbarkeit aus.

So schmilzt Newton's leichtflüssiges Metall, bestehend aus 8 Th. Wismuth, 5 Th. Blei und 3 Th. Zinn, bei $94\frac{1}{2}^{0}$ C.; Rose's leichtflüssiges Metall — 2 Wismuth, 1 Blei, 1 Zinn — bei $93\frac{3}{4}^{0}$ C. Man verwendet wohl deshalb solche Legirungen als Sicherheitsvorrichtungen bei Dampfkesseln, indem bei zu hoher Spannung der Dämpfe ein Schmelzen der Legirung eintritt und der Dampf durch die entstandene Oeffnung entweichen kann. Eine Legirung aus 3 Th. Blei, 2 Th. Zinn, 5 Th. Wismuth, welche bei $91\frac{2}{3}^{0}$ C. schmilzt, wird zum Abklatschen (Clichiren) von Holzschnitten verwendet. Das Wismuth eignet sich zu diesem Zwecke ganz besonders wegen seiner Ausdehnung beim Erstarren. Es wird ferner bei der Anfertigung von Legirungen zu Zeugdruckformen verwendet und dient endlich als salpetersaures Salz in der Medicin.

III. Zinn.

Eigenschaften. Das Zinn hat eine eigenthümliche bläulich weisse Farbe und lebhaften Glanz. Es ist weich und geschmeidig und lässt beim Biegen einen Ton (Zinngeschrei) hören, welcher von der Verschiebung der Krystalltheile, aus welchen es besteht, herzuleiten ist. Es kann zu äusserst dünnen Platten (Stanniol) ausgedehnt werden. Das specifische Gewicht des reinen Zinns ist 7,285, durch Hämmern und Walzen erhöht sich dasselbe bis zu 7,290. Das meiste im Handel vorkommende Zinn hat wegen der darin enthaltenen Verunreinigungen gewöhnlich ein etwas höheres specifisches Gewicht (7,5 — 7,6), so dass im Allgemeinen das Zinn um so reiner ist, je niedriger sein specifisches Gewicht gefunden wird. Sein Schmelzpunkt liegt nach Crighton bei 228^{0} C., nach Kupffer bei 230^{0} C.

Die hauptsächlichsten Verunreinigungen des Zinns bestehen in Arsen, Antimon, Wismuth, Blei, Eisen und Kupfer, welche beim Auflösen desselben in Salzsäure grösstentheils als schwarzes Pulver zurückbleiben. Der grösste Theil des Arsens entwickelt sich dabei als Arsenwasserstoffgas und lässt sich durch die Methode von Marsh entdecken. Wird das Zinn durch Salpetersäure oxydirt, so finden sich in

der vom Zinnoxyd abfiltrirten Flüssigkeit die fremden Metalle, welche etwa darin vorkommen. Wolfram und Molybdän, welche auch zuweilen im Zinn enthalten sind, können, das erstere durch Auflösen des Zinns in Salpetersalzsäure, dass letztere durch Auflösen desselben in Salpetersäure, aufgefunden werden. Die gebildete Wolframsäure bleibt nämlich allein zurück und kann so leicht nachgewiesen werden. Das Molybdän geht bei der Behandlung des Zinns mit Salpetersäure in Lösung. Wird die vom Zinnoxyd abfiltrirte Lösung ammoniakalisch gemacht und mit Schwefelammonium im Ueberschuss versetzt, so lösst sich das gebildete Schwefelmolybdän auf und kann nach dem Abfiltriren der Flüssigkeit von den übrigen Schwefelmetallen durch verdünnte Salpetersäure ausgefällt und genauer untersucht werden.

Was übrigens den Einfluss dieser Verunreinigungen auf die Beschaffenheit des Zinns anlangt, so reicht ein Arsenikgehalt von 0,5 Proc. schon hin, den Glanz des Zinns und seine Festigkeit zu vermindern, und die beinahe silberweisse Farbe in eine weissgraue umzuändern. Antimon und Wismuth vermindern zwar nicht den Glanz des Zinns, wenn die Beimengung nicht über 0,5 Proc. steigt, allein sie sind der Geschmeidigkeit desselben in hohem Grade nachtheilig, auch ertheilen sie dem Zinn ein krystallinisches Gefüge. Ebenfalls sehr nachtheilig wirkt eine Verunreinigung mit Blei, eine Beimischung von 1 Proc. ertheilt dem Zinn schon ein mattes Ansehen und eine sehr in's Graue spielende Farbe. Ein Eisengehalt von 0,5 Proc. reicht gleichfalls hin, den Glanz und die Farbe des Zinns unansehnlich zu machen. Ein Kupfergehalt, der bis 1 Proc. steigt, macht das Zinn härter und weniger geschmeidig und wirkt nachtheilig auf die Farbe, ohne indess den Glanz zu vermindern. Wolfram und Molybdän sollen das Zinn nur strengflüssiger machen, ohne dem Glanz und der Festigkeit desselben zu schaden. Beim Ausgiessen von geschmolzenen Zinn in Formen muss mit besonderer Vorsicht verfahren werden, da Glanz und Festigkeit des Metalls ebenfalls von der Temperatur abhängen, welche es im Augenblicke des Ausgiessens besass. Ist das Zinn so stark erhitzt, dass die blanke Oberfläche des Metalls mit Regenbogenfarben spielt, so wird es rothbrüchig, d. h. es zeigt in

der höheren Temperatur vor dem Schmelzen eine geringere Festigkeit. Ist es hingegen beim Ausgiessen zu schwach erhitzt (erkennbar durch das matte Ansehen der entblössten Oberfläche), so behält es nach dem Erstarren die matte Oberfläche und wird kaltbrüchig, d. h. es zeigt in der gewöhnlichen Temperatur eine sehr verminderte Festigkeit. Die richtige Temperatur erkennt man daran, dass die vom aufgestreuten Kohlenstaub entblösste Oberfläche des geschmolzenen Metalls rein und spiegelblank erscheint, ohne Regenbogenfarben und mattes Ansehen zu zeigen.

Von den Zinnerzen und dem Probiren derselben.

Zinnerze. Das für den Hüttenmann allein wichtige Zinnerz ist der Zinnstein, im reinen Zustande Zinnoxyd mit 78,6 Proc. Zinn. Ausserdem findet sich das Zinn in Verbindung mit Schwefel im Zinnkies = $\dot{Cu}^2\,\ddot{Sn} + (\dot{Fe},\,\dot{Zn})^2\,\ddot{Sn}$, und als unwesentlicher Bestandtheil in mehreren, z. Th. seltenen Mineralien. Der Zinnstein wird theils in Seifenwerken, theils anstehend auf Gängen oder Lagern gewonnen. Während der Erstere durch einen bei der Zerstörung des Gebirges von der Natur selbst ausgeführten Waschprocess fast vollständig von mechanischen Beimengungen anderer Erze befreit ist, findet sich das auf Lagerstätten anstehende Zinnerz fast ohne Ausnahme in Begleitung von Schwefelkies, Kupferkies, Arsenkies, Blende, Wolfram, Molybdänglanz, Eisenglanz, Wismuth etc. etc., welche Bestandtheile die Darstellung von reinem Zinn daraus sehr erschweren und eine sorgfältige Aufbereitung der gewonnenen Erze erfordern.

Probirverfahren. Reinen oder höchstens mit erdigen Substanzen verunreinigten Zinnstein unterwirft man einer Reduction im Kohlentiegel unter Zusatz von 5—25 Proc. Boraxglas und Glas, dem man wohl noch einige Procente Pottasche oder schwarzen Fluss zufügt. Zur Reduction gehört eine, wenigstens 1 Stunde anhaltende heftige Rothglühhitze bis Weissgluth, und muss daher die Schmelzung entweder in einem sehr scharf ziehenden Windofen oder vor dem Gebläse vorgenommen werden.

Die Probe kann auch in der Weise ausgeführt werden, dass man 1 Probircentner reinen Zinnstein mit 15—20 Pfd.

Kohlenpulver mengt und in eine Tute bringt, darauf $2^1/_2$ bis 3 Ctr. reducirendes Flussmittel und je nach den erdigen Bestandtheilen 20 bis 50 Pfd. Borax schüttet, zuletzt aber eine Kochsalzdecke giebt, auf welche ein Stückchen Kohle gelegt wird. Nach etwa $^3/_4$stündiger starker Rothgluth ist die Schmelzung beendet. Der Zusatz an Kohle ist erforderlich, um eine sonst leicht entstehende Verbindung des Zinnoxydes mit den Alkalien zu verhindern. Bei einem zu geringen Zinn- resp. Zinnsteingehalte des zu untersuchenden Erzes ist es zweckmässiger, aus einer gewogenen grösseren Quantität, nachdem dieselbe fein gepulvert worden, durch vorsichtiges Schlämmen die unhaltigen Theile so viel als möglich zu entfernen, eine Arbeit, welche bei einiger Vorsicht keine merkbaren Verluste nach sich zieht, da der Zinnstein ein ziemlich hohes specifisches Gewicht (6,8 — 7,0) hat.

Kommen, wie diess an einigen Orten der Fall ist, mit dem Zinnstein metallische Mineralien zugleich vor, so wird die Probe umständlicher und ist auf trocknem Wege allein nicht mit Genauigkeit auszuführen, da die vorhandenen Metalle, wie Kupfer, Eisen, Antimon, Arsen, Wismuth etc., sich ebenfalls reduciren und in das Zinn mit übergehen würden. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes ist von Berthier eine Digestion des ungerösteten Erzes mit Königswasser, von Plattner aber eine Digestion des vorher gut gerösteten Erzes mit Chlorwasserstoffsäure empfohlen worden, wodurch die vorhandenen Schwefelmetalle oder die durch Röstung erzeugten Oxyde in Auflösung gebracht werden, während der Zinnstein von diesen Lösungsmitteln nicht angegriffen wird. Die Reduction der auf diese Weise vorbereiteten Probe, welche als ein sehr reiner Zinnstein anzusehen ist, erfolgt am zweckmässigsten, wie oben angegeben wurde, in einer Tute mit denselben Zuschlägen.

Schlacken vom Zinnhüttenprocess (Steinschlacken), welche das Zinn in Gestalt von Körnern und als Silicat enthalten, werden am zweckmässigsten auf folgende Weise auf Zinn probirt. Einen oder mehrere Probircentner reibt man unter stetem Aussuchen der grösseren Zinnkörner nach und nach fein und schlämmt endlich das feine Pulver von den zurückbleibenden feinen Zinntheilen ab. Das abfiltrirte und getrock-

nete Schlackenpulver wird mit dem 12 — 15fachen Gewicht saurem schwefelsaurem Kali's in einem Porzellan- oder Eisentiegel unter der Muffel vorsichtig geschmolzen, die Masse mit Wasser aufgeweicht, der Rückstand, welcher aus Zinnoxyd und Kieselerde (auch Wolframsäure, wenn dieselbe vorhanden) besteht, auf gewöhnliche Weise reducirt, das ausgebrachte Zinnkorn aber mit den beim Reiben und Schlämmen erhaltenen Körnern zusammen ausgewogen.

Mit Hülfe des Löthrohrs wird der Zinngehalt eines Zinnerzes in ähnlicher Weise ermittelt. Enhält das Erz Schwefelmetalle, so erfolgt zunächst eine Röstung des abgewogenen Löthrohrprobircentners Erz mit dem 2 — 3fachen Volumen Kohlenstaub. Die Röstung wird in einem mit Eisenoxyd ausgestrichenen Thonschälchen, welches auf einem Drahtringe in der S. 19 beschriebenen vierseitigen Kohle ruht, vorgenommen und ist als beendigt anzusehen, wenn die Probe im glühenden Zustande keinen Geruch nach schwefliger Säure mehr zeigt. Die geröstete Probe wird hierauf mit Salzsäure digerirt, das ausgesüsste und getrocknete Probemehl in einem mit Kohle ausgefütterten Thontiegel, — nachdem es vorher mit 100 Milligr. trockner Soda und 30 Milligr. Boraxglas vermengt, in einen kleinen Probircylinder gepackt und hierauf der noch leere Theil des Tiegelchens mit Kohlenstaub ausgefüllt, das Tiegelchen aber endlich mit einem Schälchen bedeckt worden ist, — einer 8 — 10 Minuten dauernden starken Hitze ausgesetzt, wie diess früher bei der Wismuthprobe S. 19 beschrieben. Nach dem Erkalten der geschmolzenen Probe findet sich auf dem Boden des Tiegels eine grösstentheils aus Schlacke bestehende Kugel, in welcher das Zinn, gewöhnlich in mehrere grössere und kleinere Körner vertheilt, eingeschlossen ist. Durch Zerreiben und Abschlämmen der Schlacke mit Wasser werden diese Körner gereinigt, getrocknet und gewogen. Sehr zinnarme Erze müssen ebenfalls vor Anstellung der Probe durch Schlämmen concentrirt werden. Zinnschlacken werden, wie oben erwähnt, gepulvert und geschlämmt. Von dem trocknen Pulver wird 1 Löthrohrprobircentner mit der 12 — 15fachen Menge doppelt schwefelsauren Kali's geschmolzen, der Rückstand aber im Kohlentiegelchen auf dieselbe Weise, wie ein reines Zinnerz, reducirt.

Gewinnungsmethoden des Zinns.

Die metallurgische Verarbeitung der Zinnerze scheint bei der einfachen Zusammensetzung des hier allein in Betracht kommenden Zinnsteins, ein einfacher Reductionsprocess zu sein. Es treten indess einige Umstände ein, welche die Darstellung des Metalls erschweren. Zunächst ist es die Verunreinigung des Zinnsteins durch mechanische Beimengungen, deren Absonderung durch die Aufbereitung vorzüglich dadurch schwierig wird, dass dieses Zinnerz gewöhnlich sehr fein eingesprengt vorkommt, sodann der grosse Einfluss, den sehr geringe Beimischungen von anderen Metallen auf die Beschaffenheit des Zinns ausüben, weshalb es nothwendig wird, den Zinnstein durch die Aufbereitung von den beigemengten fremden Erzen möglichst vollständig zu befreien, ferner die ziemlich hohe Temperatur, welche das Zinnoxyd zu seiner Reduction erfordert, eine Temperatur, welche schon hinreicht, auch die Oxyde von einigen andern beigemengten Metallen zu reduciren und endlich die leichte Verschlackbarkeit des Zinnoxydes, wenn es mit anderen oxydirten Körpern (Kieselerde und Eisenoxydul) gemengt ist. Aus diesen Gründen ist es nothwendig, auf die Aufbereitung der Zinnerze ganz besondere Sorgfalt zu verwenden, da man aus unvollkommen aufbereiteten Erzen niemals ein gutes und reines Zinn, dagegen aus vollständig aufbereiteten Erzen stets das reinste und beste Metall gewinnen wird.

Die Aufbereitung der in Seifenwerken gewonnenen Zinnerze ist sehr einfach, da man es hierbei fast nur mit erdigen Beimengungen zu thun hat. Schwieriger ist die Aufbereitung der Zinnerze, welche auf ihren ursprünglichen Lagerstätten gewonnen werden. Das specifische Gewicht des Zinnsteins übertrifft zwar das der meisten damit vorkommenden Erze, allein dieser Unterschied ist immer nicht so bedeutend, dass der Zinnschlich durch die Aufbereitung, ohne einen zu grossen Verlust dabei zu erleiden, ganz rein dargestellt werden könnte. Glücklicherweise befinden sich die meisten Metalle, welche die Begleiter des Zinns sind, in einem mit Schwefel verbundenem Zustande, und diesen Umstand hat man bei der Aufbereitung der Zinnerze mit dem günstigsten

Erfolg benutzt, indem man die Röstarbeit mit der Aufbereitung in Verbindung gebracht hat. Durch das Rösten werden die Schwefelmetalle nämlich theils verflüchtigt (Antimon und Arsenik), theils in specifisch leichte und zerreibliche Oxyde verwandelt, deren Absonderung dann von dem Zinnstein, welcher durch die Röstarbeiten keine Veränderung erleidet, leichter durch Verwaschen erfolgen kann. Der Gang der Aufbereitungsarbeiten des in Rede stehenden Zinnsteins ist daher im Allgemeinen folgender. Bei grosser Festigkeit des Ganggesteins lässt man dem Pochen und Verwaschen der gewonnenen Zinnerze (Zwitter genannt) ein Mürbebrennen derselben in freien Haufen vorangehen. Die gebrannten Stücke werden hierauf nass verpocht und auf Heerden verwaschen, wobei der Zinnstein, ausser mit etwas Bergart, noch mit Schwefelkies, Kupferkies, Arsenkies, Antimonglanz, Wolfram, Blende etc. etc. stark verunreinigt zurückbleibt. Dieser aufbereitete Zinnstein wird der Röstarbeit unterworfen, worauf endlich das Reinwaschen der gerösteten Schliche auf Heerden erfolgt. Das zurückbleibende Zinnerz hat dann einen Gehalt von 60—70 Proc. Zinn.

Bei bedeutendem Arsenikgehalte des Schlichs sucht man bei der Röstung in deshalb vorhandenen Giftfängen den grössten Theil der arsenigen Säure als Nebenproduct zu gewinnen. In Cornwall, wo die Zinnerze häufig mit Kupfererzen sehr verunreinigt sind, werden die aus den Röstöfen gezogenen, erkalteten Schliche, etwas angefeuchtet der Luft ausgesetzt, wodurch noch ein Theil der Schwefelverbindungen in schwefelsaure Salze verwandelt und fast alles Kupfer in diesem Zustande lösslich gemacht wird. Man bringt dann die Schliche in mit Wasser gefüllte, hölzerne Gefässe, rührt sie um und lässt absetzen. Das vitriolische Wasser wird in Gefässe abgelassen, in welchen sich altes Eisen befindet. Man gewinnt auf diese Weise einen beträchtlichen Kupfergehalt der Zinnerze als Cementkupfer.

Von Michell*) ist eine Behandlung der durch die erwähnten metallischen Mineralien verunreinigten und gerösteten Zinnerze mit Salzsäure empfohlen worden. Gewöhnliche käuf-

*) Berg- und hüttenm. Zeit. 1844, S. 656.

liche Salzsäure wird mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt und davon 1 Ctr. auf 20 Ctr. Schlich angewendet. Von Demselben ist auch eine Reinigung der Zinnerze durch Glühen mit Kochsalz vorgeschlagen worden. Die nöthige Menge Kochsalz wird durch Proben im Kleinen ermittelt, indem man eine Quantität des Zinnschlichs, mit dem vierten bis achten Theil Salz gemengt, erhitzt und nach dem Auslaugen auf seine Reinheit untersucht. Man setzt dann im Grossen den Zinnschlich mit der nöthigen Menge Salz in einem Flammofen 3—4 Stunden einer anfangenden Rothgluth unter öfterem Umrühren aus, laugt das Erz mit Wasser und verschmilzt es auf die gewöhnliche Weise.

Zur Entfernung des Wolframs, welcher wegen seines hohen specifischen Gewichts beim Verwaschen nicht von dem Zinnstein getrennt und eben so wenig mittelst Salzsäure abgeschieden werden kann, durch seine Anwesenheit aber die Strengflüssigkeit der Zinnerze erhöht und Veranlassung zu einer Verunreinigung des ausgebrachten Zinns mit Wolfram giebt, ist von Oxland*) ein längeres Glühen des wolframhaltigen Schlichs mit Soda empfohlen und in Cornwall angewendet worden. 457 Kilogr. noch feuchter Schlich werden in einen elliptischen Reverbirofen mit gusseiserner Sohle gebracht, und nach dem Trocknen im Ofen 38 Kilogr. pulverisirte Soda hinzugefügt. Man giebt 6 Stunden Feuer und durchrührt alle halbe Stunden, wobei man die Hitze so hält, dass die Soda den Wolfram aufschliessen, der Zinnstein aber nicht desoxydirt werden kann. Man braucht in 24 Stunden zu 4 Füllungen circa 200 Kilogr. Brennmaterial. Die aus dem Ofen kommende Masse bildet ein schwärzliches, mehr oder weniger zusammengebackenes Pulver, worin man viele weisse Körner von Soda und noch mehr Wolframpartikeln bemerkt. Anfangs wusch man sie, um dass wolframsaure Natron zu entfernen, welches man auskrystallisiren liess, nachdem man die Lösung in blechernen Kesseln concentrirt hatte. Man beabsichtigte daraus metall. Wolfram zu Legirungen oder im oxydirten Zustande für Malerei und Glasfärberei darzustellen, hat diess aber wieder aufgegeben und nimmt jetzt die unaus-

*) Berg- und hüttenm. Zeitung 1859. S. 212.

gelaugte Masse direct in ein Pochwerk mit leichten Stempeln und setzt zur Verhütung des Zusammenbackens 15—20 Proc. Quarz zu. Die erhaltenen Mehle werden wie die gewöhnlichen gerösteten Schliche verwaschen. Der Kostenaufwand bei diesem Verfahren ist nicht unbeträchtlich, wird jedoch reichlich durch die bessere Bezahlung des ausgebrachten Zinns aufgewogen.

Das Verschmelzen der aufbereiteten Zinnerze erfolgt entweder in Schachtöfen oder in Flammöfen. Während man sich in Sachsen und Böhmen, den einzigen Ländern des Continents, wo eine namhafte Zinnerzeugung stattfindet, ausschliesslich der Schachtöfen bedient, wendet man in England bei der Verschmelzung der auf Gängen und Lagern gewonnenen und aufbereiteten Zinnerze den Flammofenprocess an und benutzt die Schachtöfen nur zur Verschmelzung der reinern Zinnerze aus den Seifenwerken. Die Anwendung der einen oder der andern Art Oefen liegt zum Theil in lokalen Verhältnissen. Die Arbeit in den Schachtöfen geht zwar etwas langsamer von Statten, das ausgebrachte Zinn ist aber, da den beim Zinnstein noch vorhandenen fremdartigen Beimischungen leichter Gelegenheit zur Verflüchtigung oder Verschlackung gegeben wird, von reinerer Beschaffenheit als bei Verarbeitung derselben Erze durch den Flammofenprocess. Dagegen ist das Zinnausbringen im Flammofen etwas grösser als im Schachtofen, weil bei ersterem durch den geringeren Luftzutritt die Bildung und Verschlackung von Zinnoxyd vermindert wird und die Schmelzmasse einer, die vollständige Separation von Schlacke und Metall begünstigenden, grösseren und anhaltenderen Hitze ausgesetzt ist, als bei letzterem, wo sie nur verhältnissmässig kurze Zeit im eigentlichen Schmelzraume sich befindet. Die Schachtöfen sind stets mit Flugstaubkammern versehen, da wegen des fein gepulverten Zustandes der Schliche, ein Verstäuben derselben durch den aus der Form aufsteigenden Luftstrom kaum zu verhindern ist. Einigermasen verhindert man diesen Uebelstand durch ein allerdings wenig empfehlenswerthes Mittel, man feuchtet nämlich die Holzkohlen an, damit die Schliche an der Oberfläche derselben haften. Hinsichtlich der zweckmässigsten Construction

der Schachtöfen empfiehlt Karsten*) einen als Tiegelofen zugemachten zweiförmigen Halbhohofen mit zusammengezogenem und über der Form sich nach und nach erweiternden Schmelzraume, welcher von seiner grössten Weite (3 Fuss über der Form) oder vom Kohlensacke bis zur Gicht wieder zusammengezogen ist, so dass der Schacht aus 2 abgekürzten Kegeln besteht, deren Grundflächen einander zugekehrt sind.

Bei der sorgfältigen Aufbereitung, welcher man die Zinnerze unterwirft, werden besondere Zuschläge ausser Schlacken von der eigenen Arbeit, welche das Schmelzen befördern und beim Schachtofenprocess das leicht erfolgende Durchpulvern so feiner Schliche in den Schmelzraum verhindern sollen, wenig angewendet. In England bedient man sich bei der Flammofenarbeit des Flussspaths und gelöschten Kalks. Beide Zuschläge sind bei vorwaltend quarziger Beschaffenheit der Erze jedenfalls von Nutzen. Eisenfrischschlacken dürfen zu demselben Zwecke nur mit Vorsicht angewendet werden, da sie sowohl Veranlassung zur Verschlackung von Zinnoxyd geben, als auch leicht eine Verunreinigung des Zinns mit Eisen herbeiführen können.

Verschmelzen der Zinnerze in Schachtöfen. A. Zinngewinnung zu Altenberg und Zinnwald. Der Zinnstein kommt zu Altenberg hauptsächlich in einer grössern Gesteinsmasse von unregelmässiger Form, dem sogenannten Stockwerk, vor, welche vorherrschend aus Quarz, mit feinen Beimengungen von Glimmer, Chlorit und Eisenglanz besteht. Der Zinnstein ist in diesem Gestein so fein zertheilt, dass die Gesammtmasse durchschnittlich nur $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ Proc. Zinn enthält. Ausser demselben kommen noch darin Molybdänglanz, Schwefelkies, Arsenkies, Kupferkies, Wismuthglanz etc. fein eingesprengt vor. Ein kleiner Theil der Zinnerze rührt von eigentlichen Erzgängen her, welche im Porphyr, Granit und Gneiss aufsetzen und den Zinnstein in Gemeinschaft mit Quarz enthalten. In Zinnwald findet sich eine stockförmige Masse von Greisen (krystallinisch körniges Gemenge von Quarz und Glimmer), in welcher theils accessorisch Wolfram und Zinnstein eingemengt sind, theils letzterer auf lagerartigen Aus-

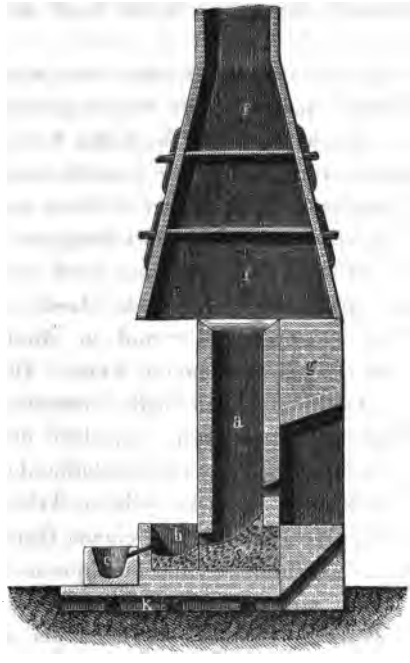
*) Syst. der Metallurg. Bd. V. S. 21.

scheidungen vorkommt. Das gewonnene zinnhaltige, von den Bergleuten mit dem Namen Zwitter belegte Gestein, wird bei grosser Festigkeit vor dem Pochen, einem Brennen in freien Haufen unterworfen, das gepochte Gut aber auf Stossheerden concentrirt. Von den hierbei erhaltenen Schlichen röstet man nur diejenigen, welche nach dem Vorkommen des Zinnsteins durch Schwefel- und Arsenmetalle verunreinigt sind, worauf man mit diesen ein nochmaliges Verwaschen vornimmt. Die Röstung erfolgt in Flammöfen von der einfachsten Construction; der Heerd hat 8 Ellen Länge und 5 Ellen Breite, das Gewölbe ist in der Mitte des Heerdes 1 Elle von der Sohle entfernt. Die Arbeitsthür befindet sich der Feuerbrücke gegenüber, die Heerdbreite nimmt in einer Entfernung von mehreren Fussen von der Arbeitsöffnung rasch ab, so dass sie bei letzterer nur noch 2 Fuss beträgt. Der Fuchs, durch welchen die flüchtigen Röstproducte mit den gasförmigen Verbrennungsproducten des Brennmaterials zunächst in einen langen gemauerten Kanal, den Giftfang, zur Condensation der arsenigen Säure bestimmt, gelangen, befindet sich in der Nähe der Arbeitsöffnung im Gewölbe. Das Gewicht einer Röstpost, welche durch das Ofengewölbe auf den Heerd gelangt, beträgt circa 15 Ctr., die Dauer der Röstzeit aber 6 — 8 Stunden.

Die soweit, nach Befinden durch Röstung, zum Verschmelzen vorbereiteten Schliche enthalten 50 — 60 Proc. Zinn. Diejenigen, welche wismuthhaltig sind, werden nach dem Rösten einer Behandlung mit verdünnter Salzsäure in hölzernen Bottichen unterworfen. 6 Proc. vom Gewicht des Schlichs rohe Salzsäure sind als hinreichend befunden worden. Das aufgelöste Wismuth wird zwar beim Auslaugen der Schliche mit Wasser als basisches Chlorwismuth aus der Lösung gefällt, lässt sich aber leicht durch Verwaschen entfernen und in Sümpfen auffangen. Das getrocknete Salz wird zur weiteren Zugutemachung zerrieben, mit gebranntem pulverisirten Kalk und Holzkohlenpulver vermengt und in Graphittiegeln in einem Windofen zu metallischen Wismuth reducirt.

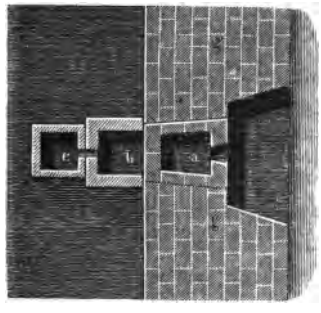
Das Verschmelzen der Schliche erfolgt in Halbhohöfen, welche im Allgemeinen die in Fig. 4 a b abgebildete Gestalt

Fig. 4 a.



haben, und übers Auge zugemacht sind. *a* Schacht, *b* Vortiegel, *c* Stechherd, *f* Flugstaubkammer, *g* Rauhmauer, *s* Sohle, *k* Abzugskanäle. Der Schacht hat eine Höhe von 5 Ellen und einen trapezoidalen, von der Form nach der Gicht zu sich etwas erweiternden Querschnitt; während nämlich in der Formhöhe an der Vorwand die Breite des Schachtes 12 Zoll und an der Rückwand 18 Zoll beträgt, ist diese an der Gicht 20, resp. 26 Zoll. Die Sohle des Ofens besteht aus einem Stein von Porphyr oder Granit mit

Fig. 4 b.



4 Zoll Fall gegen die Vorwand. Der Vorheerd ist aus Gestübbe hergestellt. Das Schmelzen erfolgt durchgängig ohne Nase. Besondere Zuschläge werden nicht angewendet und giebt man nur mit dem Zinnstein etwas von der gefallenen Schlacke mit auf, und zwar in dem Verhältniss von $^1/_2$ Ctr. Schlacke auf 2 Ctr. Zinnstein. Bei gutem Schmelzgange setzt man in 24 Stunden 30—36 Ctr. Zinnstein durch und erhält davon circa 15 Ctr. Zinn, bei einem Aufgange von $1^1/_2$ Korb (à $3^1/_4$ Schffl.). Holzkohlen pro Centner Zinn. Das reducirte Zinn gelangt nebst der Schlacke in den Vorheerd *b* und von hier in den Heerd *c*, die Schlacke wird in *b* abgehoben. Am Ende der Campagne schmilzt man die gefallenen

Schlacken, welche mehr oder weniger metall. Zinn, sowie unveränderten Zinnstein eingemengt enthalten, sofort noch einmal für sich durch.

Das Zinn wird, ehe es in den Handel kommt, einer Reinigungsarbeit unterworfen, welche in einer Art Saigerung besteht und das Pauschen genannt wird. Man führt die Arbeit auf dem sogenannten Pauschheerde aus, einer gusseisernen, gegen den Horizont etwas geneigten Platte, auf welcher aus glühenden Holzkohlen und Lösche eine Art Bett hergestellt worden ist. Das im Stichheerd c befindliche Zinn wird vermittelst eiserner Kellen auf die Kohlen gegossen, damit es sich langsam durch dieselben hindurchziehen und in einem mehr gereinigten Zustande im Tiegel ansammeln kann. Die weniger leichtflüssigen Metalle bleiben im halb erstarrten Zustande, mit noch etwas anhängendem Zinn, zwischen den Kohlen auf dem Heerde zurück. Diese zurückbleibenden metallischen Massen (Dörner) werden nach beendigter Arbeit zusammengebracht und auf der Heerdfläche mit einem Hammer beklopft, um das darin noch enthaltene Zinn auszupressen. Die ausgepressten Dörner setzt man beim Umschmelzen der Schlacken mit zu. Das geläuterte Zinn wird, nachdem es den richtigen Grad der Temperatur zum Ausgiessen angenommen hat, entweder auf eine glatte Kupferplatte oder in Formen gegossen. Bei dem ersten Verfahren erhält man dünne, 6—8 Zoll breite und mehrere Fuss lange Bleche, welche nach dem Erkalten von der Kupferplatte abgezogen, zu Ballen zusammengerollt und so in den Handel gebracht werden, im anderen Fall Stängel und Blöcke.

Das Altenberger Zinn wird in neuerer Zeit von derselben Reinheit dargestellt, wie das in den Handel gebrachte englische Zinn. Der ihm ganz besonders nachtheilige Wismuthgehalt (nach Kersten 1,4 Proc.) ist durch die S. 34 erwähnte Manipulation auf 0,1 Proc. herabgezogen worden.

Was die Zusammensetzung der Zinnschlacken anlangt, so enthalten dieselben neben kieselsauren Verbindungen von Eisenoxydul, Kalkerde etc. auch mehr oder weniger Zinnoxyd, welches wahrscheinlich als Säure auftritt und hauptsächlich an Eisenoxydul gebunden ist. Enthält der verschmolzene Zinnstein Wolfram, so wird dieses Mineral zum Theil zerlegt,

indem ein Theil der Wolframsäure völlig zu Metall reducirt und an das sich ausscheidende Zinn übergeführt wird, ein anderer grösserer Theil aber als Wolframsäure an Eisen- und Manganoxydul gebunden, in die Schlacke mit übergeht. Molybdän findet sich selten in den Zinnschlacken, weil dieses Metall beim Verschmelzen der Zinnerze theils verflüchtigt wird, theils an das Zinn mit übergeht. Der Gehalt an Zinn in den Zinnschlacken ist verschieden, je nachdem sie bei der Verschmelzung des Zinnsteins unmittelbar gefallen, oder, wie dies stets der Fall ist, für sich noch ein oder zwei Mal umgeschmolzen worden sind. Im ersteren Falle enthalten sie neben einer geringen Menge von unverändert gebliebenem Zinnstein noch ziemlich viel metallisches Zinn in fein vertheiltem Zustande eingemengt, in letzterem ist dies weniger der Fall. Die besten sächsischen Zinnschlacken kann man bei der Annahme, dass das Zinn als Oxyd darin enthalten ist und als Säure auftritt, durch folgende allgemeine Formel ausdrücken: $[m\,(\dot{Fe}, \dot{Ca}, \dot{K}, \dot{Na})^3\,\bar{Si}^2 + n\,\dot{Fe}^3\,\bar{Si}] + \bar{Al}\,\bar{Si}$, verbunden oder gemengt mit $(\dot{Fe}, \dot{Mn})\,\bar{W}$ und $\dot{Fe}\,\bar{Sn}$ in veränderlichen Verhältnissen.

Das Umschmelzen (Schlackentreiben) der schon einmal am Ende der Campagne veränderten Schlacken erfolgt in besonderen Oefen (Schlackentreiböfen). Diese Oefen haben eine ganz ähnliche Construction wie die Schlichschmelzöfen Fig. 4 a, b, sind aber nur 3 Ellen hoch, etwas breiter und tiefer und haben eine Gestübbesohle. Die Arbeit wird ohne alle Zuschläge betrieben, ihr werden auch die Dörner vom Pauschen, sowie das beim Schlichschmelzen gefallene und aufbereitete Ofengekrätz, der ebenfalls aufbereitete Flugstaub etc. mit übergeben. Das wenige Zinn, welches sich im Spurtiegel ansammelt, wird unmittelbar aus diesem auf den Pauschherd gegossen. Ausser Zinn fallen bei dieser Arbeit Ofensauen (Härtlinge), welche 50 — 60 Proc. metallisches Eisen und ausser Zinn noch geringe Mengen von Wolfram, Arsenik, Wismuth, Kupfer etc. enthalten. Sie werden nach vorhergegangenem Zerkleinen und Rösten beim nächsten Schlackentreiben wieder mit durchgeschmolzen.

Lampadius schätzt nach gemachten Erfahrungen den

Zinnverlust bei dem sächsischen Zinnschmelzen auf 13—15 Proc., von welchem etwa 8—9 Proc. verbrannt und verflüchtigt werden, während das Uebrige in Schlacken abgesetzt wird.

Die jährliche Production von Zinn in Sachsen beträgt jetzt circa 2600 Ctr.

B. Zinngewinnung zu Schlaggenwald in Böhmen*). Das Zinnerz kommt im Seifengebirge im Porphyr, Gneis, Glimmerschiefer und Granit vor, ausserdem als Zwitter mit selten mehr als 1 Proc. Zinngehalt in Begleitung von Eisen-, Kupfer- und Arsenikkies, Wolfram, Molybdän etc. im Granit. Der Zinnstein aus den Seifenwerken wird ungeröstet verschmolzen, die Zwitter reichert man zuvor durch Pochen, Waschen, Schlämmen, Rösten und nochmaliges Waschen bis auf 78 Proc. Zinnstein oder 58 Proc. ausbringbares Metall an. Die Schmelzung erfolgt in niedern Schachtöfen mit 29—30 Cubikfuss Fichtenkohlen. Das dargestellte Ballenzinn enthält circa $\frac{1}{2}$ Proc. Kupfer und kaum Spuren von Eisen und Arsen. Die Zinnproduction in Böhmen beträgt jährlich etwa 1000 Ctr.

C. Verschmelzen der Zinnseifenerze in England**). Diese durch einen einfachen Aufbereitungsprocess gereinigten Zinnerze verschmilzt man in Cornwall in mit Flugstaubkammern versehenen, 16 Fuss hohen, zweiförmigen Schachtöfen, welche ganz die Einrichtung eines Ofens mit offener Brust zum Eisenerzschmelzen (eines Hohofens im Kleinen) haben, nur mit dem Unterschiede, dass die Vorwand des Ofens selbst den Tümpelstein bildet. Der Ofen ist daher nach Art eines Sumpfofens mit offner Brust zugemacht, nur dass der Vortiegel grösser als gewöhnlich ist. Sind während des Schmelzens die Schlacken bis zur Formhöhe gestiegen, so fliessen sie über eine gusseiserne Rinne ab; das Zinn wird von Zeit zu Zeit durch eine Stichöffnung im Niveau der Sohle in den Stichherd abgelassen. Diejenigen Schlacken, welche bei einem guten Gange der Arbeit fallen, werden nicht

*) Jahrb. der k. k. geolog. Reichsanstalt. 1853. No. 1. S. 190.

**) Karsten's Syst. der Metall. Bd. V. S. 33.

weiter benutzt, die unreinen dagegen schmilzt man nochmals mit durch, nach Befinden nach vorhergegangener Aufbereitung. Das abgestochene Zinn wird einem Reinigungsprocess unterworfen. Man schöpft dasselbe mit Giesskellen in einen mit besonderer Feuerung versehenen Kessel und bringt das flüssige, stark erhitzte Metall durch wiederholtes Eintauchen und Niederdrücken von grünem Reisig oder nassen Holzkohlen in eine wallende und kochende Bewegung, um den leichter oxydirbaren Metallen Gelegenheit zur Oxydation zu geben. Nach Beendigung dieser Arbeit wird die Oberfläche des Zinns sorgfältig abgeschäumt, worauf man es unter einer schwachen Decke von Kohlenstaub einige Zeit ruhig stehen lässt, damit sich das unreine Zinn niedersenken kann. Hat das Metall die zum Ausgiessen erforderliche Temperatur angenommen, so wird es ausgekellt und in Mulden gegossen, wobei man aber immer von oben wegnimmt, um das unreine Zinn in den letzten Mulden zu erhalten, welche, wie der Abzug vom Abschäumen, im Ofen wieder durchgeschmolzen werden. Das auf diese Art gereinigte Zinn kommt in Gestalt von Mulden unter dem Namen Kornzinn in den Handel. Es hat diesen Namen von der Eigenschaft in rundliche Körner zu zerfallen, wenn man es im erwärmten Zustande von einer beträchtlichen Höhe herabfallen lässt.

Verschmelzen der Zinnerze in Flammöfen. Wie schon erwähnt, wird in England der grösste Theil der Zinnerze auf diese Weise zu Gute gemacht. Der Zinnstein findet sich daselbst in Cornwall*) ausser in Alluvionen, von dessen Zugutemachung bereits die Rede war, theils auf kurzen Gängen oder Lagern im Killas, theils in Stockwerken im Granit oder Porphyr, theils auf regelmässigen Gängen im Granit. Im mittleren Durchschnitt hält das gewonnene Erz nicht mehr als 2 Proc. Zinnstein. Der grösste Theil der bei der Aufbereitung erhaltenen Schliche wird wegen der darin befindlichen Schwefel- und Arsenmetalle geröstet und diese Röstung nach Befinden bei grosser Unreinheit des Erzes wiederholt. Die gebräuchlichsten Oefen sind einfache Reverböfen mit

*) Die Zinnaufbereitung in Cornwall, v. Moissenet. Ann. des mines 1858 livr. 4. auszugsw. mitgeth. in der Berg- u. hüttenm. Zeitung 1859. No. 20 u. f.

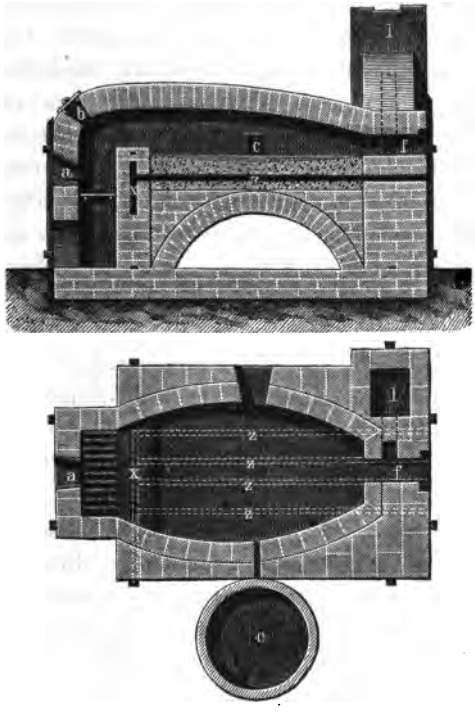
elliptischem Heerd von 7 — 12 Fuss Länge und 5 — 6 Fuss grösster Breite. Die Arbeitsthür liegt der Feuerbrücke gegenüber, die Schliche werden in Posten von 10 Ctr. 12 Stunden lang geröstet, bei einem Aufgange von 130 Kilogr. Steinkohlen. An einigen Orten wendet man auch Röstöfen mit rotirendem Heerde (rotary calciners) an. Die Sohle dieser Oefen hat 12 Fuss Durchmesser und besteht aus einem gusseisernen, flach konischen Rade von 9 Zoll Höhe oder mit mit $^1/_{16}$ Abhang, auf dessen Speichen in gleichen Abständen vier schmiedeeiserne Ringe liegen. Hierauf ist ein Heerd von Schiefern hergestellt, über welchem Thon und Ziegel folgen. Die Feuerung hat 15 Zoll Weite und 6 Fuss Länge. Das Gewölbe ist eine Kugelcalotte, einen Stein stark und überall 10 Zoll entfernt. Das auf dem Gewölbe getrocknete und durch eine Oeffnung herabgestossene Erz verbreitet sich unter Mitwirkung eines festen, gegen die Radien des Heerdes schiefstehenden Rechens allmählich über den Heerd und tritt auf der entgegengesetzten Seite des Rostes aus. Die Austrittsöffnung wird durch eine Klappe abwechselnd mit zwei Kammern in Verbindung gebracht, wovon die eine das geröstete Erz aufnimmt, während die andere das abgekühlte Erz enthält. Der Rechen ist von Gusseisen und trägt 3 Zoll lange, prismatische, schiefstehende Zähne, welche, wenn sie abgenutzt sind, leicht durch neue ersezt werden können. Die Welle wird mit einer Geschwindigkeit von einem Umgange in 40 Minuten gedreht. Man hat auch derartige Röstöfen mit 2 in derselben Axe liegenden Feuerungen, die sich von beiden Seiten des Mauerwerks öffnen, an den Enden durch eine Mauerstärke getrennt sind, und 20 Zoll Breite und 2 Fuss 6 Zoll Länge besitzen, ferner anstatt eines, drei um 12 Grad verwendete Rechen haben. Eine Heerdfüllung beträgt in einem solchen Ofen 1 Tonne (20 Ctr.) und man röstet beim ersten Rösten sehr unreiner Erze 2 Tonnen in 24 Stunden gut, beim zweiten Rösten 3 Tonnen. Alle Stunden oder alle $1^1/_2$ Stunden giebt man 100 bis 150 Kilogr. Steinkohlen auf.

Man erzeugt in der Regel nur zwei Gattungen von Zinn, Refined-Tin (Block-Tin, Plate-Tin) und Common-Tin. Zur Erzeugung des ersteren werden nur die reinsten Zinnsteine verwendet, namentlich sieht man darauf, dass sie kein oder

nur äusserst wenig Kupfer enthalten und reinigt nach Befinden den Stein durch Behandlung mit Schwefelsäure vor der Verschmelzung. Das Common-Tin ist das unreinere. Es kommt unter dem Namen Japanisches Zinn in den Handel.

Die Einrichtung der in Cornwall zur Verschmelzung der Zinnschliche gebräuchlichen Flammschmelzöfen geht aus Fig. 5 a b hervor. Der ovale Heerd ist von allen Seiten nach der Mitte zu schwach ausgemuldet und aus feuerfesten, gut zusammengefügten Thonplatten formirt, auf welche eine Lage feuerfesten Thons, welche jene Ausmuldung erhält, gestossen ist. *a* das Schürloch zum Eintragen der Steinkohlen auf den Rost, *c* eine für gewöhnlich verschlossene Oeffnung zum Eintragen der Zinnschliche. *b* eine mit einem Dekkel verschlossene Oeffnung über dem Rostraume. Sie ist beständig geschlossen und wird nur in dem Augenblick geöffnet, wenn die zu verschmelzenden Zinnschliche auf den Heerd gebracht werden, um den Luftzug vom Feuerungsraum über dem Heerd abzuschneiden, indem die Flamme dann aus *b* abzieht. Bei nicht abgehaltenem Luftzuge würde von dem feinen Zinnschlich viel verstäubt und in die Esse geführt werden. Statt der einfachen Oeffnung *b* bringt man wohl auch in dem Gewölbe über dem Roste eine Oeffnung an, welche durch einen Fuchs mit einer niedrigen Esse in Verbindung gesetzt ist, dieser Fuchs ist für gewöhnlich durch einen eisernen

Fig. 5.



Schieber verschlossen, welcher nur dann weggezogen wird, wenn die zu verschmelzenden Zinnschliche eingetragen werden sollen. Der Eintragsöffnung *c* gegenüber befindet sich die Stichöffnung, welche mit einem Stichheerde *e* in Verbindung steht. Dieser Stichheerd besteht aus einem gusseisernen Kessel und ist mit einer besonderen Feuerung versehen. *f* eine mit einer Thür verschliessbare Oeffnung auf der kurzen, dem Roste gegenüber liegenden Seite des Ofens. Sie dient dazu, um die während des Schmelzens etwa vorkommenden Arbeiten zu verrichten, ist zugleich aber auch zum Ausziehen der Schlacken nach erfolgter Schmelzung bestimmt. Der Schmelzheerd liegt entweder hohl und ruht dann auf schmiedeeisernen Stäben, oder man legt ihn, wie aus der Figur zu ersehen, auf ein Gewölbe. Im letzteren Fall bringt man kleine Luftkanäle *z* an, um die Heerdsohle etwas abzukühlen. Diese Kanäle münden an der vorderen Seite des Ofens aus und stehen mit dem Luftkanal *x* in Verbindung, welcher zur Abkühlung der Feuerbrücke bestimmt ist.

Jede Charge besteht aus 15 — 20 Ctr. Zinnschlich, unter welchen man vorher $^1/_{10}$ bis $^1/_5$ seines Gewichts reines, nicht backendes Steinkohlenklein gut mengt. Als Flussmittel verwendet man gelöchsten Kalk und Flussspath nach Bedürfniss. Nachdem die Beschickung eingetragen ist, werden alle Thüren sorgfältig verschlossen und verschmiert und es wird eine möglichst starke Hitze gegeben, um die Masse recht schnell in Fluss zu bringen. Nach Verlauf einer Stunde ist diess gewöhnlich der Fall. Die Masse wird jetzt mit einer Kratze durchrührt und dieses Durchrühren von Zeit zu Zeit wiederholt. Zeigt sich eine Menge von ganz flüssiger und schäumender Schlacke auf der Schmelzmasse, so wird diese vor dem Umrühren erst abgezogen. Nach 6 — 7 Stunden ist die Reduction so vollständig erfolgt, dass man zum Abstechen des Zinns schreiten kann. Ist die Schlacke im Augenblick des Abstechens sehr dünnflüssig, so sucht man sie durch aufgestreutes Steinkohlenpulver etwas steif zu machen. Die Stichöffnung wird in dem Augenblick wieder geschlossen, wenn die Schlacke in den Stichheerd treten will. Der Heerd wird hierauf von den Schlacken gereinigt, die Arbeitsöffnung geschlossen und sogleich zu einem neuen Einsatz geschritten. Alle von

der Oberfläche abgezogenen Schlacken, in welchen keine Zinnkörnchen wahrzunehmen, und diess sind etwa $^3/_4$ der ganzen Schlackenmenge, werden weggestürzt. Diejenigen, welche Zinnkörnchen enthalten, werden gepocht und verwaschen, um das Zinn zu gewinnen. Die Schlacken endlich, welche mit dem Metallbade in unmittelbarer Berührung gewesen sind, werden noch einmal umgeschmolzen. Zu diesem Umschmelzen kommt auch das durch Waschen aus jenen Schlacken erhaltene Zinn.

Das abgestochene Zinn bleibt in dem Stichheerd einige Zeit ruhig stehen, damit sich die mechanisch beigemengten Unreinigkeiten an die Oberfläche begeben und abgezogen werden können. Das Zinn wird hierauf in eiserne Formen gekellt und aufbewahrt, bis mit einer grössern Quantität der nun folgende Raffinirprocess in demselben Schmelzofen vorgenommen werden kann. Dieser Process besteht in der Hauptsache darin, das Zinn in gelinder Wärme zu schmelzen, damit die strengflüssigern Beimischungen auf dem Heerde des Flammofens zurückbleiben. Man stellt die Zinnmulden ganz nahe an der Feuerbrücke auf, lässt das in gelinder Hitze absaigernde Zinn durch die offen gehaltene Stichöffnung fortwährend in dem mit einer besonderen Feuerung versehenen Stichkessel fliessen und fährt mit dem Eintragen von Zinnmulden und dem Aussaigern so lange fort, bis der zum Läutern bestimmte Kessel gefüllt ist. Derselbe kann 100—120 Ctr. Zinn fassen. Durch diese Arbeit wird der grösste Theil der dem Zinn beigemischten Metalle, wenn auch nicht ohne Zinnverlust, abgesondert, indem die Rückstände vom Saigern hauptsächlich aus Zinn mit Kupfer, Wolfram, Eisen etc. bestehen. Nach beendigtem Aussaigern erhöht man die Temperatur im Ofen, um die Rückstände in Fluss zu bringen und für sich abzulassen; durch Stehenlassen des flüssigen Metallgemisches und vorsichtiges Auskellen gewinnt man noch einen Theil unreines Zinn (Schlackenzinn) daraus. Das reine Zinn im Kessel wird nach erfolgtem Aussaigern in ganz ähnlicher Weise wie oben erwähnt, nämlich durch grünes Holz oder nasse Kohlen, gereinigt, hierauf aber ruhig stehen gelassen, damit immer wieder eine Absonderung des reinen Zinns von dem weniger reinen stattfinden kann. Der ganze Raffinirprocess dauert 5—6 Stunden, näm-

lich eine Stunde zum Aussaigern, drei Stunden um das Zinnbad aufkochen zu lassen und abzuschäumen, und eine Stunde, damit sich die Zinnschichten in Ruhe bilden und ausgekellt werden. Das unterste Zinn wird in der Regel nochmals umgeschmolzen und raffinirt. Die Zinnproduction in England beträgt jährlich gegen 200000 Ctr.

Anwendung des Zinns. Das Zinn findet in reinem Zustande ausser zur Darstellung des Stanniols und verschiedener Salze für Färbereien und Druckereien, wenig Anwendung. Vielfach wird dasselbe zum Ueberziehen (Verzinnen) verschiedener Metalle benutzt. In Verbindung mit Kupfer giebt es das Kanonenmetall (9 — 10 Kupfer zu 1 Zinn) und das Glockenmetall (4 — 5 Kupfer zu 1 Zinn), sowie mit Zink und Kupfer die Bronze. In Verbindung mit Blei wird das Zinn zu Zinngeschirren verarbeitet, weil diese Legirungen härter sind als jedes dieser Metalle für sich und daher der Abnutzung besser widerstehen. In den meisten Ländern ist den Zinngiessern das Verhältniss vorgeschrieben, in welchem die Metalle zu nehmen sind. Das Verhältniss des Zinns zum Blei in den zu verarbeitenden Legirungen wird auf eine eigenthümliche Weise bezeichnet. Eine Legirung heisst nämlich 2pfündig, wenn sie auf 1 Pfd. Zinn 1 Pfd. Blei enthält; sie heisst 3pfündig, wenn sie auf 2 Pfd. Zinn 1 Pfd. Blei; 4pfündig, wenn sie auf 3 Pfd. Zinn 1 Pfd. Blei enthält etc. etc. Ferner bildet Zinn in Verbindung mit Blei das sogenannte Schnellloth der Metallarbeiter und in Verbindung mit geringen Mengen von Antimon, Kupfer und Wismuth das sehr häufig zu Löffeln etc. verarbeitete, sogenannte Compositionsmetall.

Blei.

Eigenschaften. Das Blei hat eine eigenthümliche bläulich graue Farbe und starken Glanz. Es ist sehr weich und dehnbar, lässt sich zu den dünnsten Platten walzen und zu Draht von allerdings geringer Festigkeit ausziehen. Das specifische Gewicht des Bleies wird verschieden angegeben; Karsten findet es von chemisch reinem Blei nach

der Reduction auf 0° C. = 11,3888; Reich*) bei 0° C. gegen Wasser von der grössten Dichtigkeit = 11,370; Streng**) von sehr reinem Harzer Blei nach der Reduction = 11,386. Durch Pressen und Walzen nimmt das specifische Gewicht, obwohl in sehr geringem Grade, zu. Da das specifische Gewicht des Bleies höher ist, als dasjenige der andern, es gewöhnlich verunreinigenden Metalle, so kann dasselbe im Allgemeinen für die Güte und Reinheit desselben zum Anhalten dienen. Das reinste Blei ist zugleich das weichste, denn die das Blei gewöhnlich verunreinigenden Metalle machen es sämmtlich härter. Es krystallisirt in Formen des regulären Systems und sein Schmelzpunkt ist nach Crighton und Guyton Morveau bei 322,2° C., nach Kupffer bei 334° C. Diejenigen Metalle, welche hauptsächlich als Verunreinigungen des käuflichen Bleies vorkommen, sind Antimon, Arsen und Kupfer. Reines Blei muss sich daher selbst in grösseren Quantitäten (20 bis 30 Gramm) in verdünnter Salpetersäure, ohne dieselbe bläulich (Kupfer) zu färben und ohne einen weissen Rückstand (antimonige Säure) zu hinterlassen, auflösen. Nach dem Ausfällen des Bleies mit verdünnter Schwefelsäure, darf das Filtrat, mit Ammoniak versetzt, keine oder höchstens eine kaum wahrnehmbare blaue Färbung (Spuren von Kupfer) annehmen. Wird die etwas eingedampfte Flüssigkeit mit Schwefelkalium versetzt und erwärmt, hierauf aber filtrirt, so dürfen sich in dem Filtrat, nach dem Ansäuern desselben mit Schwefelsäure, keine gelben oder gelbrothen Flocken (Arsen oder Spuren von Antimon) zeigen***).

---

*) Beiträge zur Geschichte des Bleies. Jahrbuch für den Berg- u. Hüttenmann auf d. Jahr 1860. Freiberg.

**) Berg- und hüttenm. Zeitung 1860. No. 13.

***) Zur leichten Erkennung der letzgenannten beiden Bestandtheile welche sehr häufig, obwohl nur in geringer Menge, im käuflichen Blei enthalten sind, bietet das Löthrohr ein bequemes Hülfsmittel dar. Selbst höchst geringe Mengen von Arsen lassen sich sofort durch den Geruch wahrnehmen, wenn man circa 2 Gramm von dem zu prüfenden Blei in einer Vertiefung auf Holzkohle vor der blauen Flamme schnell einschmilzt und wenige Augenblicke im Treiben erhält. Ein geringer Antimongehalt giebt sich dabei durch einen bläulich weissen Beschlag von Antimonoxyd zu erkennen. In jedem Falle aber macht sich eine äusserst geringe Beimengung beider Be-

Von den Bleierzen und dem Probiren derselben.

Bleierze. Das wichtigste Bleierz ist der Bleiglanz, Pb mit 86,57 Blei und 13,43 Schwefel. Er ist selten ohne Spuren eines Silbergehaltes und enthält häufig so viel davon — als Schwefelsilber —, dass dieser Silbergehalt mit Vortheil aus dem dargestellten Blei gewonnen und der Bleiglanz dann auch als wirkliches Silbererz betrachtet werden kann. Dieser Silbergehalt ist übrigens am unbedeutendsten, wenn der Bleiglanz, wie häufig in den Flötzformationen, sehr rein auf seiner Lagerstätte gewonnen wird. Reicher ist gewöhnlich derjenige Bleiglanz, welcher auf Gängen mit andern Schwefelmetallen angetroffen wird. Da die Absonderung dieser Schwefelmetalle durch die Aufbereitung entweder gar nicht oder nur unvollkommen geschehen kann, so erhält man bei der Zugutemachung solcher Bleierze Zwischenproducte, welche auf andere darin enthaltene nutzbare Metalle, wie z. B. Kupfer, weiter verarbeitet werden müssen. Ausser dem Bleiglanz können von den bleihaltigen Mineralien noch das Weissbleierz, $\dot{Pb}\,\bar{C}$ mit 77,6 Proc. Blei und das Buntbleierz, $Pb\,Cl + 3\,\dot{Pb}^3$ ($\ddot{P}$, $\ddot{As}$) mit 69,5 bis 76,2 Proc. Blei, besondere Wichtigkeit für den Hüttenmann haben, da sie zuweilen in grössern Mengen mit zur Verhüttung gelangen.

Probirverfahren. Die Bestimmung des Bleigehaltes in Erzen und Producten erfolgt bei den Hüttenwerken fast nur auf trocknem Wege. Trotz der mehr oder weniger grossen Ungenauigkeit dieser trocknen Proben, haben sich doch die in neuerer Zeit für die Bestimmung des Bleies angegebenen Titrirmethoden einer allgemeinern practischen Anwendung bis jetzt nicht zu erfreuen gehabt, weil diese Methoden zum Theil umständlich sind und reine Substanzen verlangen, mit denen man es in der Praxis nur selten zu thun hat.

---

standtheile an einem solchen Bleikorn sofort dadurch wahrnehmbar, dass dasselbe, wenn man es nach dem Einschmelzen erkalten lässt, an seiner Oberfläche nicht die für vollkommen reines Blei charakteristische bleigraue, glänzende und von gebildeter Glätte gelblich schimmernde Oberfläche zeigt, sondern matt und von schwärzlich grauer Farbe erscheint.

Man bestimmt den Bleigehalt von Erzen und Hüttenproducten, in welchen

1) das Blei an Schwefel gebunden ist und welche mehr oder weniger fremde Schwefelmetalle oder erdige Bestandtheile enthalten,

entweder durch die sogenannte Pottaschenprobe oder durch die Probe mit schwarzem Fluss und Eisen.

Auf den Oberharzer Hütten, auf welchen die erstere Probe Anwendung findet, verfährt man folgendermassen*). 1 Probircentner Erz wird mit dem drei- bis vierfachen Gewicht trockner gereinigter Pottasche, bei blendigen und quarzigen Erzen auch mit etwas Borax, in einem kleinen Thontiegel innig gemengt, mit abgeknistertem Kochsalz bedeckt und in einem Muffel-Probirofen bei geöffneten Zügen und geschlossener Arbeitsöffnung, 20—28 Minuten bis zu völliger Schmelzung erhitzt. Es entsteht eine theilweise Zersetzung des Bleiglanzes unter Bildung von Schwefelkalium, schwefelsaurem Kali und Blei; ein Theil des Schwefelbleies wird aber in der Schlacke durch das Schwefelkalium zurückgehalten ($4\,\dot{K}\,\ddot{C} + 7\,\dot{P}b = 4\,Pb + 3\,\dot{K}\,\dot{P}b + \dot{K}\,\ddot{\ddot{S}}$). Um diesen in der Schlacke zurückgebliebenen Theil Blei noch möglichst zu gewinnen, wird die Probe hierauf durch Schliessen der Züge und Aufmachen der Arbeitsöffnung etwa 10 Minuten etwas erkalten gelassen, wo bei dem Zutritt der Luft das Schwefelblei theilweis in Bleioxyd und schwefelsaures Bleioxyd übergeht. Giebt man dann nochmals 15—20 Minuten lang eine starke Hitze, so wirkt das in der vorhergehenden Periode gebildete oxydirte Blei auf das noch unzersetzte Schwefelblei der Schlacke so ein, dass sich metallisches Blei ausscheidet ($\dot{P}b + \dot{P}b\,\ddot{\ddot{S}} = 2\,Pb + 2\,\ddot{S}$). Das Verfahren erfordert viel Uebung und Aufmerksamkeit während der Periode des Kaltgehens (Abdampfens). Bei zu langer Dauer desselben wird im Verhältniss zum unzersetzt bleibenden Bleiglanz zu viel $\dot{P}b$ und $\dot{P}b\,\ddot{\ddot{S}}$ gebildet, welche dann bei der Einwirkung auf das $\dot{P}b$ während der letzten stärkern

*) Bodemann's Probirkunst, umgearbeitet von B. Kerl. 2. Aufl. 1857.

Hitze leicht verschlackbares Bleioxyd geben, ($\dot{Pb} + 3\,\dot{Pb}\,\tilde{S} = 4\,\dot{Pb} + 4\,\tilde{S}$). Unterbricht man das Kaltgehen zu früh, so wird nur wenig Bleiglanz oxydirt und bei Einwirkung des Oxydirten auf ersteren entsteht $\dot{Pb}$, welches ebenfalls von $\dot{K}$ in der Schlacke zurückgehalten wird. ($2\,\dot{Pb} + \dot{Pb}\,\tilde{S} = \dot{Pb} + Pb + 2\,\tilde{S}$). Bei einer gut gerathenen Probe zeigt sich die Schlacke vollständig geschmolzen und ohne alle Bleikörner. Der Bleikönig muss rund, bleigrau, matt, dehnbar und leicht von der Schlacke zu trennen sein. Man bringt bei dieser Probe von reinem Bleiglanz gegen 80 Proc. Blei aus.

Die Probe mit schwarzen Fluss und Eisen wird in Freiberg folgender Maassen ausgeführt. Hauptsächlich nur aus Bleiglanz oder aus einem Gemenge von Bleiglanz mit nur wenig anderen Schwefel- und Arsenmetallen bestehende Erze probirt man ungeröstet, enthalten sie dagegen bedeutende Beimengungen von Schwefelkies, Arsenkies und Blende, so wird die zur Probe bestimmte Menge entweder auf einem Thonscherben, Fig. 6, in einer schwach rothglühenden Muffel vorsichtig abgeröstet oder in der zur Schmelzung bestimmten Probirtute Fig. 7, vorher für sich geglüht. Der abgewogene und nach Befinden geröstete oder für sich geglühte Probircentner (= 3,75 Gramm, eingetheilt in 100 Pfd. à 100 Pfundtheile) wird in der Probirtute beschickt mit 3 Probircentnern schwarzen Flusses*) oder eben so viel einen Gemenges von 100 Gewichtstheilen gereinigter Pottasche und 20—25 Gewichtstheilen Roggenmehl, sowie einem Stückchen starken Eisendraht, dessen Gewicht

Fig. 6.

Fig. 7.

*) Dieses bei verschiedenen dokimastischen Proben angewendete Fluss- und Reductionsmittel wird folgendermaassen bereitet. Man mengt 1 Gewichtstheil gereinigten Salpeter mit $2^1/_2$ Gewichtsth. rothen Weinstein, beides gepulvert, gut durcheinander, füllt mit diesem Gemenge einen grössern Thontiegel bis höchstens zu $^3/_4$ seiner Höhe an, setzt den Tiegel unter eine gut ziehende Esse oder an die freie Luft, entzündet das Gemenge mit einem an einem Ende glühend gemachten Eisenstab und deckt den Tiegel mit einem Deckel zu. Das Gemenge verpufft dann gewöhnlich von selbst, ohne dass man nöthig hat, mit dem Eisenstabe nachzuhelfen. Nach dem Erkalten wird

von 20 — 40 Probirpfund geht und sich im Allgemeinen nach dem Gehalte des Erzes an fremden Schwefelmetallen richtet. Strengflüssige Erze erhalten ausserdem einen entsprechenden Zusatz von Borax und bleifreiem Glaspulver. Die Beschickung wird mit einer starken Lage Kochsalz bedeckt und die Probirtute mit dem Fuss einer schon gebrauchten Tute Fig. 7 b. als Deckel versehen. Die Schmelzung geschieht in einem für Feuerung mit Steinkohlen eingerichteten Tiegelofen*) und bleiben die Tuten mindestens einer $^1/_2$- bis $^3/_4$stündigen starken Rothgluth ausgesetzt. Die Probe empfiehlt sich durch Genauigkeit und Einfachheit, und kann man gleichzeitig bequem eine grössere Anzahl von Proben anstellen. Nur bei antimonischem Bleiglanz steht sie der Oberharzer Methode nach. Uebrigens giebt die Freiberger Methode selbst bei einem sehr geringen Bleigehalte der Erze, sowie bei der Bestimmung des Bleigehaltes armer Schlacken genauere, für die Praxis vollkommen ausreichende Resultate. In Przibram, wo man dieselbe Methode anwendet, streut man auf den Boden der Tuten 3 — 5 Pfund Weinstein, legt darauf einen etwa 20 Pfd. schweren dicken Eisendraht, thut dann $^1/_2$ Ctr. = 5 Gramm Bleiglanz etc. mit 120 Pfd. schwarzen Fluss und 10 — 30 Pfd. Borax gemengt, hinzu, bedeckt das Ganze mit Kochsalz und erhitzt die bedeckten Tuten 20 — 25 Minuten in einem schwach rothglühenden Holzkohlen-Windofen, verstärkt die Hitze 20 — 25 Minuten lang, bis die Gasentwickelung aufgehört hat und nimmt, nachdem etwa 8 Minuten lang eine noch stärkere Hitze gegeben worden, die Proben aus dem Ofen. Bei Schlacken und bleiarmen Substanzen schlägt man zur besseren Ausscheidung des Bleies 3 Pfd. metallisches Silber zu, welches demnächst beim Auswägen des Bleikönigs wieder in Abzug gebracht wird. Bleioxydhaltige Proben werden ohne Eisen verschmolzen. Bei strengflüssigen erden- und zinkhaltigen Erzen bestreut man die Proben, bevor die Kochsalzdecke eingetragen wird, mit etwa 7 Pfd. Salpeter, um ein Hängen-

---

der so bereitete, aus kohlensaurem Kali mit höchst fein eingemengter Kohle und etwas kohlensaurem Kalk bestehende schwarze Fluss zerrieben, gesiebt und in einem gut verschlossenen Gefäss aufbewahrt.

*) Jahrbuch für den Berg- und Hüttenmann auf das Jahr 1842. S. 1 ff.

bleiben von unzersetzten Erztheilchen an den Wänden der Tute zu verhindern.

An die eben beschriebenen Verfahrungsarten reiht sich ein auf englischen, belgischen etc. etc. Hütten- übliches Verfahren, nach welchem die reineren und reicheren Erze mit Entschwefelungs- und Flussmitteln in schmiedeeisernen Tiegeln geschmolzen werden. Man vermengt 50 Gramm Bleierz mit 25 Gramm Fluss, welcher aus 3 Theilen Weinstein, 2 Theilen Salpeter und 1 Theil Borax besteht, bringt dieses Gemenge in einen schmiedeeisernen Tiegel, auf dasselbe eine Lage Seesalz und setzt den bedeckten Tiegel einer 10 bis 15 Minuten dauernden Hitze in einem Windofen bei Kokesfeuerung aus. Ist die Probe geschmolzen, so wird der Inhalt des Tiegels in einen eisernen Ausguss so entleert, dass die Schlacke im Tiegel zurückbleibt, diese aber nochmals mit etwas Pottasche umgeschmolzen, der Inhalt völlig ausgegossen und der Tiegel von Neuem besetzt. Letztere halten 30—40 Schmelzungen aus.

Levol*) empfiehlt bei reinem Bleiglanz einen Zusatz von Kaliumeisencyanür und Cyankalium, und zwar sollen auf 100 Theile Bleiglanz, 100 Theile Kaliumeisencyanür und 50 Theile Cyankalium genommen, das Ganze gemengt und bei Kirschrothgluth geschmolzen werden.

Am Communion-Unterharz**) probirt man die durch fremde Schwefelmetalle beteutend verunreinigten Bleierze und bleiischen Steine in folgender Weise. 2 Probircentner bereits im Grossen abgeröstetes Bleierz werden 8—12 Stunden unter der Muffel völlig todt geröstet, getheilt, jeder Theil mit dem drei- bis vierfachen Gewicht schwarzen Fluss, etwas Borax und Glas gemengt und mit Kochsalz bedeckt unter der Muffel nach dem Abflammen ½ Stunde, oder in einer Kupfertute im Windofen nach dem Durchschlagen der Flammen 13—15 Minuten geschmolzen.

2) Oxydirte Erze und Produkte werden ebenfalls am besten mit schwarzen Fluss oder einem Gemenge

*) Ann. de Chimie et de Phys. Avril 1856. S. 472, ebenso Polyt. Journ. Bd. 140. S. 362 und Berg- und hüttenm. Zeitg. 1856 S. 319.

**) Kerl, die Rammelsberger Hüttenproc. am Communion-Unterharze 1854.

von Pottasche und Mehl oder Kohle unter einer Kochsalzdecke geschmolzen. Zur Abscheidung von mit dem Bleioxyd verbundenen Säuren, wie Schwefelsäure, Arsensäure, Phosphorsäure, giebt man am zweckmässigsten einen Zusatz von Eisen, sowie bei dem Vorhandensein beträchtlicher Mengen erdiger Substanzen einen Zusatz von bleifreiem Glase.

Mittelst des Löthrohrs lässt sich der Bleigehalt in Erzen und Produkten nach zwei verschiedenen Verfahrungsarten ausmitteln*). Das erste Verfahren, dessen Anwendung da zu empfehlen ist, wo man gleichzeitig einen vorhandenen Kupfergehalt mit bestimmen will, wird folgendermassen ausgeführt. 1 Löthrohrprobircentner feingepulvertes Erz wird zunächst dem Volumen nach mit 3 Mal so viel Kohlenpulver auf einem mit Eisenoxyd ausgestrichenem Thonschälchen geröstet, wie S. 28 bei der Probe auf Zinn mitgetheilt. Leicht sinternden Substanzen setzt man ausserdem noch etwa 50 Milligr. Eisenoxyd zu. Das Rösten wird unter ein- bis zweimaligem Aufreiben der Probe und Vermengen mit Kohle wiederholt, bis weder schwefelige Säure noch Arsen über der glühenden Probe durch den Geruch sich wahrnehmen lassen. Mit der gerösteten Substanz werden hierauf 100 Milligr. wasserfreie Soda und 25—50 Milligr. Boraxglas (um so mehr, je ärmer die zu probirende Substanz an Blei oder je reicher sie an fremden Bestandtheilen ist) gemengt, das Ganze in einen Sodapapiercylinder gepackt und in einem mit Kohle ausgefütterten Thontiegelchen, wie ebenfalls bei der Zinnprobe S. 28 beschrieben, geschmolzen. Nach 5 bis höchstens 8 Minuten langem ununterbrochenen Blasen muss die Probe vollkommen geschmolzen sein und sich nach dem Erkalten auf dem Boden des ausgefütterten Tiegelchens als eine mit glatter Oberfläche versehene Kugel vorfinden, ohne dass an der Deckkohle ein Bleioxydbeschlag zu sehen ist. Das Blei befindet sich nur äusserst selten als ein einziges Korn in der Schlacke, es ist vielmehr gewöhnlich in mehrere grössere und kleinere Körner zertheilt, welche nach vorsichtigem Zerschlagen der Probe zwischen Papier durch Schlämmen mit Wasser von der Schlacke

*) Plattner, die Probirkunst mit dem Löthrohre. III. Aufl. S. 616 und 622.

befreit werden müssen. Man schmilzt sie hierauf auf Kohle zusammen und behandelt das Korn in einer Vertiefung derselben nach dem Zusatz von etwas Borsäure so lange mit einer oxydirenden Flamme, bis es sowohl die dem Kupfer im schmelzenden Zustande eigenthümliche blaugrüne Farbe zeigt, als auch sich nach dem Erkalten bei gehöriger kupferrother Farbe unter dem Hammer, ohne Risse zu bekommen, ausplatten lässt. Nach Abzug des erhaltenen Kupfers von dem Gewichte des kupferhaltigen Bleies, ergiebt sich der Gehalt an Blei.

Das zweite Verfahren, nach welchem mittelst des Löthrohrs der Bleigehalt sowohl in reinem Bleiglanz, als auch in aufbereiteten Bleierzen, welche mit andern Schwefel- und Arsenmetallen gemengt sind, und in Erzen und Hüttenprodukten, welche das Blei oxydirt enthalten, bestimmt werden kann, ist einfacher und wird in folgender Weise ausgeführt. 100 Milligr. Erz etc. bringt man in ein Thontiegelchen, legt dazu, je nachdem in der Substanz wenig oder viel Schwefel, 30—50 Milligr. metallisches Eisen in Drahtform, schüttet darauf 300 Milligr. des S. 19 angegebenen Fluss- und Reduktionsmittels, und überdeckt das Ganze mit 3 Löffelchen (circa 600 Milligr.) abgeknistertem Kochsalz. Die Schmelzung der Probe erfolgt ganz so, wie S. 19 bei der Probe auf Wismuth angegeben. Nach dem Erkalten und Zerschlagen des Tiegels findet sich am Boden desselben ein Bleikorn und an dessen Seite das zugesetzte Eisenstückchen, welches durch einige Hammerschläge leicht getrennt werden kann. Der Kupfergehalt eines solchen aus Schwefelmetallen bestehenden Erzes, geht, wenn derselbe nicht sehr bedeutend ist, völlig als Schwefelkupfer in die Schlacke. Bleiarmen Erzen und Schlacken setzt man zur vollständigeren Vereinigung des Bleies eine genau ausgewogene Menge Silber (50—80 Milligr.) zu. Ist das Blei in den zu untersuchenden Substanzen im oxydirten Zustande vorhanden, so setzt man noch 25—30 Milligr. Stärkemehl zu und mengt das Fluss- und Reduktionsmittel mit der Substanz. Hat dieselbe einen merklichen Kupfergehalt, so muss sie in demselben Tiegelchen vor der Beschickung mit Schwefel gemengt und erhitzt werden, um das Kupfer in Schwefelkupfer zu verwandeln und auf diese Weise in die Schlacke überzuführen.

Gewinnungsmethoden des Bleies.

Das Verschmelzen der Bleierze erfolgt in Flammöfen, Schachtöfen und Heerdöfen. Die Anwendung der Flamm- und Heerdöfen beschränkt sich fast nur auf die Verarbeitung des entweder an und für sich reinen oder möglichst rein aufbereiteten Bleiglanzes, während diejenigen Bleierze, welche das Blei im oxydirten Zustande enthalten, oder in welchen der Bleiglanz mit andern Erzen gemengt sich befindet, durchgängig über Schachtöfen verschmolzen werden. An einigen Orten werden auch Schachtöfen zum Verschmelzen des reinen Bleiglanzes angewendet.

1) **Verschmelzen der Bleierze in Flammöfen.** Das Wesentliche dieses Processes besteht darin, den Bleiglanz durch Röstung zum Theil in schwefelsaures Bleioxyd und Bleioxyd umzuändern, und diese entstandenen Verbindungen bei erhöhter Temperatur auf den noch unzersetzt gebliebenen Theil des Bleiglanzes einwirken zu lassen. Bleierze, welche mit Gangarten oder anderen Erzen sehr verunreinigt sind, eignen sich zum Verschmelzen in Flammöfen wenig, weil diese Beimengungen der Einwirkung des Bleioxydes und schwefelsauren Bleioxydes auf den unzersetzten Bleiglanz hinderlich sind, indem sie die unmittelbare Berührung entweder erschweren, oder wohl gar diese Einwirkung durch Bildung chemischer Verbindungen unmöglich machen. Besonders nachtheilig wirkt die Kieselerde, weil sie die Verschlackung des entstandenen Bleioxydes in sehr hohem Grade befördert. Da aber selbst die reinsten Bleierze nicht ganz vollständig von fremdartigen Beimengungen befreit werden können, so entstehen bei der Verarbeitung der Bleierze im Flammofen durch diese verbundene Röst- und Schmelzarbeit jederzeit bleihaltige Rückstände, welche einer besondern Schmelzarbeit in Schachtöfen (seltener Flammöfen) unterworfen werden müssen.

Man kann drei verschiedene Methoden unterscheiden, welche bei der Verschmelzung des Bleiglanzes in Flammöfen in Anwendung kommen, die kärnthner, englische und französische Methode. Während man sich bei der erstern der Flammöfen mit gegen den Horizont geneigtem Heerde bedient, auf welchem das Blei fortwährend aus dem Ofen

fliesst, sind bei den letztgenannten beiden Verfahrungsarten Flammöfen mit vertieftem Heerde in Anwendung, aus welchem das angesammelte Blei von Zeit zu Zeit durch eine Stichöffnung abgelassen wird.

Kärnthner Verfahren. Wird Bleiglanz bei niedriger und nur nach und nach gesteigerter Temperatur geröstet, bis auf 1 Atom schwefelsaures Bleioxyd, welches sich neben etwas Bleioxyd bildet, noch 1 Atom unzersetzter Bleiglanz vorhanden ist, hierauf aber die Temperatur erhöht, so entsteht metallisches Blei, während schweflige Säure fortgeht. $\dot{Pb} + \dot{Pb}\,\ddot{S} = 2\,Pb + 2\,\ddot{S}$. Auf dieselbe Weise wird gleichzeitig entstandenes Unterschwefelblei zersetzt. $\dot{Pb} + \dot{Pb}\,\ddot{S} = 3\,Pb + 3\,\ddot{S}$. Im Verlauf dieses Processes findet nun aber auch eine stete Zersetzung des noch vorhandenen rohen Bleiglanzes statt, bis sich endlich auf 1 Atom Schwefelblei 3 Atome schwefelsaures Bleioxyd gebildet haben, worauf nicht mehr Blei, sondern Bleioxyd entsteht. $\dot{Pb} + 3\,\dot{Pb}\,\ddot{S} = 4\,\dot{Pb} + 4\,\ddot{S}$. Werden jetzt glühende Kohlen unter die Masse gemengt und dieselbe bearbeitet, so tritt eine Reduktion des Bleioxydes zu metallischem Blei ein. Der eben mitgetheilte Vorgang findet bei dem Verfahren statt, welches auf den Bleihütten in Kärnthen, z. B. in Bleiberg, Raibl, Kreuth, in Anwendung steht.

In Bleiberg*) kommen Kern- und Schlammschlieche zur Verarbeitung, jene enthalten 72 bis 75 Proc. Blei, diese 67 bis 73. Während für die Kernschlieche in neuerer Zeit die sogenannten nordamerikanischen Bleiöfen eingeführt worden sind, werden die Schlammschlieche noch in Kärnthner Oefen zu Gute gemacht, von denen man einfache und doppelte hat. Der Heerd eines einfachen derartigen Ofens ist 3,42 Meter tief und 1,42 Meter breit, von rechtwinklicher Form und zieht sich nur in der Nähe der Arbeitsseite bis zur Arbeitsöffnung, welche eine Breite von 0,32 Meter hat, zusammen. Der Heerd hat nach dieser Oeffnung zu auf seine ganze Tiefe 0,63 Meter Fall. Der Feuerungsraum befindet sich an einer der langen

*) Mémoire sur le gisement, l'exploitation etc. etc. des minerais de plomb de Bleiberg. Ann. des mines, Sér. IV. Tom. VIII. p. 239. Uebers. im Bergwerksf. Bd. XI. S. 161.

Seiten. Die Schmelzsohle besteht aus zerkleinten und festgeschmolzenen Bruchstücken früherer Sohlen. Die Arbeitsöffnung dient zugleich zum Ablassen des Bleies, zum Einsetzen des Schlichs und Herausziehen der Rückstände.

Eine Schmelzpost für einen einfachen Ofen besteht aus 207 Kilogr. Erz. Nachdem man dieselbe in den dunkelrothglühenden Ofen gebracht und gleichmässig auf dem Heerde ausgebreitet hat, lässt man sie bei dieser Temperatur unter öfterem Wenden und Umrühren 3 Stunden lang rösten. Man feuert hierauf stärker und beginnt die circa 4 Stunden dauernde Periode des Bleirührens, während welcher unter stetem Umrühren, ununterbrochen Blei aus dem Erze fliesst und durch die Arbeitsöffnung in warm gehaltene Formen rinnt. Scheidet sich endlich kein Blei mehr aus, so mengt man Kohlenklein unter die Post und zieht sie vorläufig aus dem Ofen, um eine neue einzubringen, welche in derselben Weise, wie die vorhergehende, 7 Stunden lang behandelt wird. Nach dieser Zeit bringt man die reichen Schlacken von der ersten Post wieder in den Ofen zu denen der zweiten zurück und steigert eine Stunde lang die Temperatur, wobei noch etwas Blei erfolgt. Das Rösten und Bleirühren beider Posten dauert 15 Stunden und gewinnt man dabei 140—150 Kilogr. Blei. Es beginnt nun die 7—8 Stunden währende Periode des Bleipressens für beide Posten zugleich, während welcher bei erhöhter Temperatur und unter fortwährendem Wenden und Rühren der mit Kohle gemengten Massen noch 130—140 Kilogr. Blei erhalten werden, so dass also die ganze Operation mit beiden Posten 23 Stunden gedauert hat. Man zieht jetzt die Schlacken aus dem Ofen und setzt das in den Formen erhaltene Blei noch einmal auf den Heerd, um es durch Aussaigern von den darin befindlichen Unreinigkeiten zu befreien.

Aus einer doppelten Schmelzpost von 414 Kilogr. Schliech erhält man bei einem Aufgange von $^4/_9$ Klafter Holz, 56 Kilogr. oder 13,5 Proc. Schlacken mit 8 — 9 Proc. Blei, welche aufbereitet und über niedrigen Schachtöfen zu Gute gemacht werden. In einem Ofen verschmilzt man jährlich 1490 metr. Centner (à 100 Kilogr.) Schliech und producirt circa 990 metr. Centner Blei.

In neuerer Zeit hat man Flammöfen mit doppelter Sohle

angewendet. Ueber dem unteren Heerde befindet sich nämlich ein zweiter oberer im Kreuz, welcher durch die vom untern Heerde abziehende Flamme geheizt wird. Im untern Ofen wird das Bleirühren und Pressen, im obern das Rösten vorgenommen. In letztern werden 420 Kilogr. Schliech eingetragen und 11 Stunden lang bei einer 800° C. nicht übersteigenden Temperatur geröstet. Man gewinnt dabei circa 75 Kilogr. Blei. Das Röstgut wird alsdann herausgezogen und auf den Heerd des untern Ofens gebracht, während sofort eine neue Röstpost auf den obern Heerd gelangt. Die Operation im untern Ofen dauert etwas mehr als 11 Stunden. Im Ganzen erhält man aus 420 Kilogr. Schliech durchschnittlich 276,08 Kilogr. oder 65,73 Proc. Blei, welches wie bei den Flammöfen mit einfachem Heerde gereinigt wird. Der Verbrauch an Brennmaterialien ist um $^1/_3$ und der Verlust an Blei um 2 Proc. geringer als bei den einfachen Oefen, ebenso sind die Kosten ohne Berücksichtigung des höhern Metallausbringens um 15 Proc. niedriger.

Man erzeugt übrigens in einem Jahre mit einem Doppelofen aus 3074 metr. Centnern Schliech 2020 metr. Ctr. Blei.

Englisches Verfahren. Hat sich im Bleiglanz nach kurzer Röstzeit im Verhältniss zum unzersetzten Schwefelblei weniger schwefelsaures Bleioxyd gebildet, und wird hierauf das Röstgut einer höheren Temperatur ausgesetzt, so entsteht ausser metallischem Blei hauptsächlich Unterschwefelblei. $2\,\dot{P}b + \dot{P}b\,\bar{S} = \dot{P}b + Pb + 2\,\bar{S}$. Das Unterschwefelblei giebt dann bei einer etwas niedrigeren Temperatur einen Theil seines Bleigehaltes ab und lässt Schwefelblei zurück, welches wiederum durch vorhandenes schwefelsaures Bleioxyd zerlegt wird. Dieser Vorgang findet bei demjenigen Schmelzprocess statt, welcher in England zur Darstellung des Bleies aus Bleiglanz üblich ist. Die dortigen Bleierze halten mindestens 70 Proc. Blei und als Gangarten hauptsächlich Kalkspath, Flussspath und Schwerspath. Die Flammöfen haben im Allgemeinen die aus Fig. 8 a und b zu ersehende Construction. Auf jeder Seite des Ofens befinden sich 3 Arbeitsthüren *h*. Unter der mittleren Oeffnung der einen Seite (Abstichseite) befindet sich die Abstichöffnung, gegen welche sich der Heerd

Fig. 8 a.

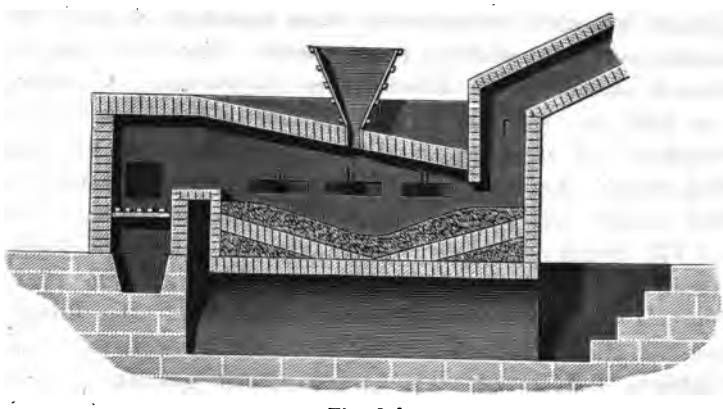
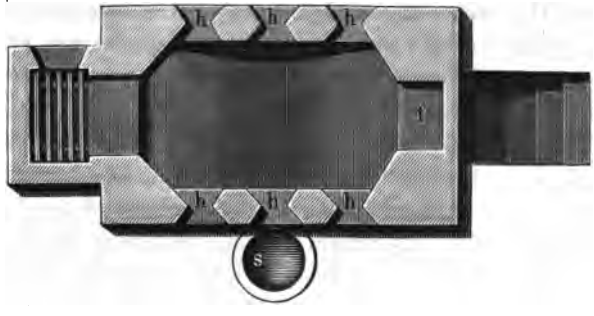


Fig. 8 b.



von allen Seiten etwas neigt. Vor ihr liegt der Stichheerd *s*. Die Erze gelangen durch eine Oeffnung im Gewölbe des Ofens, über welcher ein Aufgebetrichter angebracht ist, auf den Heerd.

In Wales und Yorkshire beträgt der jedesmalige Einsatz 20 engl. Centner Erz, welche gleichmässig über den ganzen Heerd ausgebreitet werden. Unter öfterem Wenden und Rühren des Erzes bei Rösthitze und Zurückgabe der vom vorigen Abstich herrührenden steinartigen Schlacke, durch deren Einwirkung auf den röstenden Bleiglanz sich schon fortwährend Blei ausscheidet, wird endlich nach 2 Stunden stärkere Hitze gegeben und nachdem dies kurze Zeit geschehen, der Ofen durch Oeffnen der Arbeitsthüren wieder etwas abgekühlt. Das Blei rinnt jetzt von allen Seiten in den Sumpf, um aber das Hinabgleiten des erweichten Unterschwefelbleies

zu verhindern, bringt man die Schmelzmasse durch Eintragen einiger Schaufeln Kalkpulver in einen teigartigen Zustand und wendet und rührt dieselbe fleissig durch. Man fährt nun mit diesem abwechselnden Erhöhen der Temperatur, Eintragen von Kalk etc. mehrmals fort, bis man endlich nach etwa 5 Stunden vom Eintragen des Erzes an gerechnet, das Blei aus dem Sumpf absticht und zu einem neuen Einsatz schreitet. Man rechnet auf 100 Pfd. Bleischliech einen Verbrauch von 50 Pfd. Steinkohlen. Man erhält ferner 18 — 20 Proc. Rückstände von dem verarbeiteten Erze, welche 24 — 25 Proc. Blei als Bleivitriol und Schwefelblei enthalten. Der Bleigehalt der Rückstände wird durch Verschmelzung derselben in niedrigen Schachtöfen zum grossen Theil gewonnen. Das Ausbringen überhaupt ist 67 — 67,5 Proc. Blei excl. und $70^3/_4 - 71^1/_4$ incl. des aus den Rückständen erfolgten Metalls.

In Cumberland und Derbyshire schmilzt man bei nach und nach verstärkter Rösthitze, schliesslich unter Zusatz von Flussspath, die Masse vollständig in den Sumpf, lässt die oberste bleiärmere Schlacke durch eine besondere Oeffnung im Ofen ab und wirft hierauf eine Quantität zerkleinte Kokes auf die noch im Ofen zurückgebliebene reiche Schlacke, um sie zum Erstarren zu bringen. Nach erfolgtem Abstich wird die im Ofen zurückgebliebene reiche Schlacke durch die mittlere Thüröffnung entfernt. Die auf dem abgestochenen Blei ausgeschiedene steinartige Schlacke, welche hauptsächlich aus Unterschwefelblei besteht, wird mittelst einer durchlöcherten Schaufel abgehoben, damit das anhängende Blei ausfliessen kann, und in den Ofen zurückgegeben, wo sich bei niederer Temperatur aus dem Unterschwefelblei noch ein grosser Theil Blei absondert. Die hierbei erhaltenen Rückstände endlich werden mit den reichen Schlacken in niedrigen Schachtöfen zu Gute gemacht.

Auf den Bleihütten in Cornwall trennt man den Röst- und Schmelzprocess, indem man die Bleierze in einem besonderen Flammofen (unvollständig) abröstet und dann in einem besonderen Flammofen schmilzt. Letzterer weicht in seiner Construction von denen nicht ab, die man in Wales und Yorkshire anwendet, auch ist das Verfahren bei der Arbeit ganz damit übereinstimmend.

Französisches Verfahren. Hat sich bei allmähliger Röstung von Bleiglanz im Verhältniss zum unzersetzten Schwefelblei eine grössere Menge von schwefelsaurem Bleioxyd gebildet, so entstehen bei gesteigerter Temperatur Bleioxyd und schweflige Säure. $\dot{Pb} + 3\,\dot{Pb}\,\ddot{S} = 4\,\dot{Pb} + 4\,\ddot{S}$. Das Bleioxyd reducirt sich nach dem Behandeln mit Kohle zu metallischem Blei. $4\,\dot{Pb} + 4\,C = 4\,Pb + 4\,\dot{C}$. Ist noch schwefelsaures Bleioxyd vorhanden, so wird dieses ebenfalls von der Kohle zerlegt*). Beim dunkeln Glühen mit überschüssiger Kohle nämlich entwickelt sich blos Kohlensäure, keine schweflige Säure, und es bleibt Schwefelblei, bei gleichen Atomen (152 Th. : 6 Th.) entwickelt sich bei niedriger Hitze Kohlensäure, während nur die Hälfte des Salzes zu Schwefelblei reducirt wird. $2\,\dot{Pb}\,\ddot{S} + 2\,C = \dot{Pb}\,\ddot{S} + \dot{Pb} + 2\,\ddot{C}$. Bei hierauf gesteigerter Glühhitze zersetzt sich das Schwefelblei mit dem schwefelsauren Bleioxyd in schweflige Säure und Blei (Kärnthner Process). Bei 2 Atomen schwefelsauren Bleioxydes auf 1 Atom Kohle (304 Th. : 6 Th.) wird zuerst bei gelindem Glühen $^1/_2$ Atom Schwefelblei erzeugt; $4\,\dot{Pb}\,\ddot{S} + 2\,C = 3\,\dot{Pb}\,\ddot{S} + Pb\,S + 2\,\ddot{C}$, dieses zersetzt sich dann bei stärkerem Glühen mit dem $1^1/_2$ Atom schwefelsaurem Bleioxyd in schwefligsaures Gas und Bleioxyd. $3\,\dot{Pb}\,\ddot{S} + \dot{Pb} = 4\,\dot{Pb} + 4\,\ddot{S}$. Diese Vorgänge finden bei dem französischen Verfahren der Zugutemachung des Bleiglanzes in Flammöfen statt. Es lassen sich allerdings auf diese Weise unreinere Bleierze verschmelzen, als nach dem englischen Verfahren, da die niedrigere Temperatur bei der Röstung nicht so leicht eine Verschlackung herbeiführt, indess darf der Quarzgehalt nicht über 5 Proc. steigen, indem dann doch der erwähnte, die Röstung störende Nachtheil eintritt. Schwefelkies und Zinkblende sind weniger nachtheilig. Die Produktion in einer gewissen Zeit ist wegen der länger dauernden Röstung geringer als bei dem englischen Verfahren.

Zu Poullaouen in der Bretagne, wo das in Rede stehende Verfahren bei der Verschmelzung von silberhal-

*) Ann. Chim. Phys. 63. 454; auch Erdm., J. f. pr. Chem. XI. 68.

tigem Bleiglanz in Anwendung ist*), enthalten die verarbeiteten Schlieche im Durchschnitt gegen 65 Proc. Blei und als fremdartige Bestandtheile Schwefelkies, Zinkblende und Quarz. Der Flammofen Fig. 9 a und b hat an seiner vordern

Fig. 9 a.

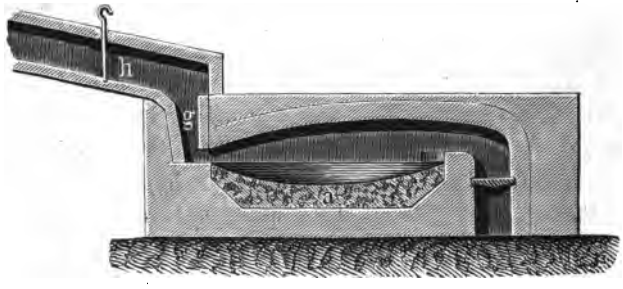
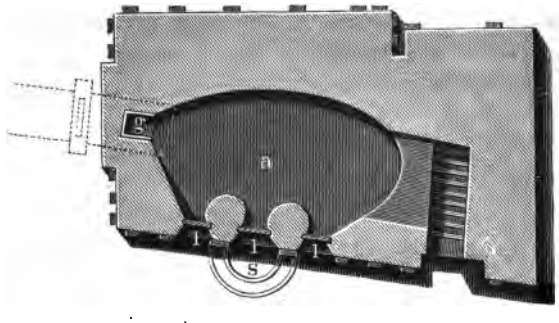


Fig. 9 b.



Seite drei Arbeitsthüren *l*, unter der mittelsten befindet sich die Stichöffnung nebst dem davor liegenden Stichheerde *s*. Der Schmelzheerd *a* besteht aus festgeschlagenem Thon, *g* der Fuchs, *h* die mit einem Register versehene geschleifte Esse. Jeder Schmelzposten besteht aus 1300 Kilogr. Erz und ist in 16 Stunden verarbeitet. Hat indess der Ofen eine neue Schmelzsohle erhalten, so beginnt man zuerst mit der Verarbeitung eines Postens von 500 Kilogr. und steigt mit jeder neuen Post um 100 Kilogr. Mit der 13. bis 15. Post wird das Ausbringen an Werkblei regelmässig und der Ofen kommt

**) Berg- u. Hüttenm. Zeit. 1854, S. 177. Desgleichen Jahrg. 1859. S. 341.

in gehörigen Gang. 1½ Stunde nach dem Eintragen des Erzes hat sich auf demselben eine 1½ bis 2 Zoll starke Kruste, hauptsächlich aus schwefelsaurem Bleioxyd bestehend, gebildet, wodurch der Beginn der Röstung angezeigt wird. Diese Krustenbildung lässt man hierauf beinahe 4 Stunden lang bei mässigem Feuer währen. Der Arbeiter zerschlägt stets die entstandene Kruste, mengt sie mit dem darunter liegenden Erze und translocirt dasselbe fortwährend, bis endlich nach dieser Zeit das Röstgut zusammenzubacken beginnt und einzelne Werkbleitropfen, durch Einwirkung des Schwefelbleies auf den Bleivitriol, zum Vorschein kommen. Man beginnt jetzt zur Reduktion des im Röstgute durch Einwirkung des Bleivitriols auf den unzersetzten Bleiglanz gebildeten Bleioxydes, Holzknüppel unter das Röstgut zu mengen, darf jedoch die Temperatur nur so hoch sich steigern lassen, dass die Masse eine gewisse Consistenz behält und nicht zu flüssig wird. Nach 4—5 Stunden, vom Anfang der Werkbleibildung an, ist der Sumpf im Heerde hinlänglich mit Werkblei gefüllt, worauf letzteres in den vor dem Ofen liegenden Stichheerd, welcher aus einem Granitblock geformt ist, abgestochen wird. An der Oberfläche des abgestochenen Werkbleies befindet sich stets eine hauptsächlich aus Unterschwefelblei bestehende Masse, welche abgehoben wird und wieder in den Ofen zurückkommt. Das Werkblei reinigt man vollends durch Umrühren mit Reissig. Der im Ofen gebliebene Rückstand wird hierauf noch circa 3 Stunden in der erwähnten Weise bei gesteigerter Temperatur bearbeitet, dann aber das Werkblei wiederum abgestochen und der Heerd von den darauf gebliebenen Schlacken gereinigt.

Das Resultat des Processes gestaltet sich nach einem grösseren Durchschnitt folgendermaassen. Aus 1300 Kilogr. Erz mit 845 Kilogr. Blei werden gewonnen: 670 Kilogr. Werkblei, 350 Kilogr. Schlacken mit 34 Proc. Blei und 8 Kilogr. Rauch mit 40 Proc. Blei, woraus sich ein Bleiverlust von 4 Proc. ergiebt. Der Aufgang an Brennmaterial hierbei beträgt 5 Cub.-Meter Knüppelholz und 300 Kilogr. Steinkohlen. Die Schlacken werden bei der Verschmelzung silberreicher oxydischer Erze, welche auf den dortigen Gruben mit gewonnen werden, in

Halbhohöfen zugeschlagen, wobei ein Zusatz von metallischem Eisen gegeben wird.

Am Oberharz hat man versucht, den Bleiglanz der dasigen Gruben nach der eben beschriebenen französischen Methode in Flammöfen zu verschmelzen, allein ohne günstigen Erfolg. Hauptsächlich war es der Quarzgehalt der Schlieche, der den richtigen Verlauf des Processes hinderte und schon bei gelinder Röstung eine Verschlackung herbeiführte*).

Französische Niederschlagsarbeit. Bei diesem wenig angewendeten Verfahren wird zur Zersetzung des Bleiglanzes ein Zuschlag von Eisen gegeben. Man erhält Blei und Stein, welcher hauptsächlich aus Schwefeleisen mit sehr wenig Blei (1 bis $1\frac{1}{2}$ Proc.) besteht. Am anwendbarsten, wenn die Kosten für den Eisenzuschlag nicht zu bedeutend sind, bleibt das Verfahren für solche Erze, die wegen ihrer stärkeren Verunreinigung mit Gangarten und fremden Schwefelmetallen, wie Schwefelkies und Zinkblende, durch die zuletzt mitgetheilte Methode der Zugutemachung in Flammöfen, nicht ohne grossen Bleiverlust verarbeitet werden können.

2) **Verschmelzen der Bleierze in Schachtöfen.** Die Zugutemachung solcher Bleierze, welche sich wegen fremdartiger Beimengungen nicht mit Vortheil über Flammöfen verarbeiten lassen, geschieht in Schachtöfen, und zwar verschmilzt man hierbei die Erze entweder in rohem oder geröstetem Zustande. Bei der Arbeit mit rohen Erzen, der sogenannten Niederschlagsarbeit, bewirkt man die Zersetzung des Schwefelbleies durch metallisches Eisen oder eisenreiche Substanzen. Die Arbeit mit gerösteten Erzen besteht in einer Verschmelzung dieser Erze entweder für sich oder ebenfalls unter Anwendung von Niederschlagsmitteln.

A) Niederschlagsarbeit. Am geeignetesten für diesen Process sind reichere Bleierze, welche mehr Gangarten und weniger fremde Schwefelmetalle enthalten, indem diese letztern ebenfalls eine mehr oder weniger vollständige Zersetzung durch Eisen erleiden, und daher sowohl eine unnöthige Menge Eisen

*) Kerl, Oberharzer Hüttenprocess. 1852. p. 103. Desgl. in Berg- und hüttenm. Z. 1854 p. 217.

in Anspruch nehmen, als auch Veranlassung zur Verunreinigung des Bleies durch die abgeschiedenen Metalle geben. Die Arbeit wird durch Anwendung des metallischen Eisens kostbar und lässt sich nur in den Gegenden mit Vortheil anwenden, wo das Eisen verhältnissmässig billig zu beschaffen ist; man hat daher diesen theuren Zuschlag durch eisenoxydreiche Substanzen, z. B. Eisenstein, gerösteten Roh- und Bleistein zu ersetzen gesucht, welche ebenfalls, obwohl weniger energisch, das Schwefelblei zerlegen.

Die Oefen, deren man sich bei der Niederschlagsarbeit bedient, sind meist Halbhohöfen. Lassen sich auch Erze von gröberem Korn über niedrigeren Schachtöfen bequem mit Eisen verschmelzen, so liegt doch der reine Bleiglanzschliech so dicht im Ofen, dass bei einer nur geringen Höhe desselben eine vollkommene Einwirkung des Eisens kaum zu erreichen sein würde. Ebenso erfordern stark mit Gangarten verunreinigte Bleierze höhere Oefen, damit eine vollständige, dem Processe entsprechende Verschlackung dieser Beimengungen erfolgen kann. Wo man anstatt des metallischen Eisens, eisenoxydreiche Substanzen anwendet, sind ebenfalls zur Reduktion derselben hohe Schächte nothwendig. Nach der Art des Zumachens sind die gebräuchlichen Oefen entweder Sumpföfen oder Spuröfen.

Die Produkte der Niederschlagsarbeit sind in der Hauptsache Blei, Bleistein und Schlacken. Das Blei ist fast stets silberhaltig und heisst dann Werkblei. Der Silbergehalt wird entweder durch sofortiges Abtreiben des Werkbleies gewonnen, oder bei sehr niedrigen Gehalten unterwirft man es vorher dem Pattinson'schen Silberconcentrationsprocess. Der Bleistein kann einen grösseren oder geringeren Bleigehalt haben. Derselbe sollte zwar, wenn man das nach der stöchiometrischen Berechnung zu seiner Zersetzung erforderliche Eisenquantum giebt, nur Schwefeleisen enthalten, allein dieses hält stets Schwefelblei zurück. Ausserdem befinden sich da, wo die Erze noch andere Schwefelmetalle enthalten, wie z. B. $\dot{C}u$, $\dot{A}g$, $\dddot{S}b$, auch diese zum Theil im Stein. Der Rückhalt an Schwefelblei scheint nach Karsten's Beobachtungen mit der im Ofenschacht vorhandenen Temperatur in Verbindung

zu stehen und ist bei niedriger Temperatur grösser als bei höherer, weil sich Schwefeleisen mit Schwefelblei bei geringerer Temperatnr verbindet, als die Abscheidung des Bleies durch Eisen aus dem Bleiglanz erfolgt. Man erhält deshalb bei Anwendung von Kokes einen bleiärmeren Stein als bei Holzkohlen und ebenso erzeugen sich in hohen und engen Oefen, in welchen eine höhere Temperatur herrscht, bleiärmere Steine als in niedrigeren Oefen. Die Bildung eines bleireichen Steins ist indess in manchen Fällen von Vortheil und zwar da, wo das Bleierz zugleich verhältnissmässig silberreich ist. Das Schwefelsilber geht nämlich wegen seiner grossen Verwandtschaft zum Schwefeleisen immer theilweise mit in den Stein, und es müsste bei der spätern Verarbeitung des letztern, zur Gewinnung des darin enthaltenen Silbers, noch mehr Blei zugesetzt werden, wenn der Stein nicht von demselben enthielte. Der Bleistein wird deshalb zu wiederholten Malen geröstet und mit einem Zuschlag von Eisen und hochsilicirten Schlacken verschmolzen (verändert). Enthielten die Bleierze Kupfer, so concentrirt sich durch diese wiederholten Schmelzungen der Kupfergehalt endlich so im Stein, dass er als Kupferstein auf dieses Metall weiter verarbeitet werden kann.

Die Schlacke, welche man bei der Niederschlagsarbeit erzeugt, nähert sich in ihrer Zusammensetzung einem Bisilicat, da bei Erzeugung einer derartigen Verbindung der Schmelzgang erfahrungsmässig am besten geht. Eine hauptsächliche Anwendung finden diese Schlacken bei der Verarbeitung des gerösteten Bleisteins, wo sie zur Aufnahme des durch die Röstung entstandenen oxydirten Eisens zugeschlagen werden.

Enthalten die durch die Niederschlagsarbeit verschmolzenen Erze Arsen- oder Antimonverbindungen, so bilden sich wohl auch speiseartige Produkte.

a) Oberharzer Niederschlagsarbeit*). Auf den Silberhütten zu Clausthal, Altenau, Lautenthal und Andreasberg wird hauptsächlich silberhaltiger Bleiglanzschliech mit 40—70 Pfd. Blei und $1\frac{3}{4}$—11 Loth Silber im Centner**)

*) Kerl, Oberharzer Hüttenprocess. 1852. Kerl, Handb. der metall. Hüttenk. Bd. II.

**) 1 hannöv. (alter) Centner = 100 Pfd. à 32 Loth à 4 Quent = 46,7711 Kilogr. Sämmtliche Gewichtszahlen beziehen sich, wo diess nicht ausdrücklich bemerkt worden, noch auf das alte Gewicht.

verschmolzen. Die Schlieche enthalten an fremdartigen Beimengungen hauptsächlich Schwefelkies, Zinkblende, Kupferkies, Kalkspath, Quarz, Schwerspath, Thonschiefer etc. Der Schmelzprocess zu Clausthaler und Altenauer Hütte ist nicht wesentlich verschieden, der bedeutende Zinkblendegehalt der Lautenthaler Erze bedingt einige Abweichungen, ebenso ist der Process zu Andreasberg wegen Verhüttung von eigentlichen Silbererzen verschieden.

Beim Gattiren der Schlieche sucht man die strengflüssigen, kieselerdehaltigen Erze auf die leichtflüssigen eisenspäthigen möglichst zu vertheilen, und zwar beträgt der durchschnittliche Metallgehalt des Gemenges zu Clausthal und Altenau 54 bis 56 Pfund Blei und 3 bis $3^1/_2$ Loth Silber, zu Lautenthal 62 bis 64 Pfund Blei und 3 bis $3^1/_4$ Loth Silber im Centner. Die gattirten Schlieche beschickt man in Quantitäten von 1 Rost (= 38 Ctr. Trockengewicht) mit Roheisen in Gestalt von Granulir-, Wasch- und Brucheisen, Stein- und Schliechschlacken, sowie bleiischen Produkten vom Abtreiben des Werkbleies.

Die Steinschlacken enthalten 5—7 Pfd. Blei und 0,05 bis 0,1 Lth. Silber im Centner, und sind wegen ihrer basischen Natur, vermöge welcher sie die in den Schliechen enthaltene Kieselerde aufzunehmen und dadurch das Blei vor Verschlackung zu schützen vermögen, ein sehr geeigneter Zuschlag. Die Schliechschlacken benutzt man wiederum, um als kieselerdreiche strengflüssige Verbindungen die Wirkung der basischen Steinschlacken aufzuheben und dadurch den Schmelzgang etwas saigerer zu machen. Die bleiischen Produkte von der Abtreibearbeit (Abstrich, Glätte und Heerd) mit 66 bis 90 Pfd. Blei und 0,062 bis 2,25 Lth. Silber im Centner werden sowohl zur Gewinnung ihres Bleigehaltes, als auch zur bessern Ausziehung des Silbers aus den Erzen der Beschickung zugetheilt. In welcher Weise die Beschickungen bei den verschiedenen Hütten zusammengesetzt sind, ergiebt sich aus der beistehenden, Kerl's Handbuch der met. Hüttenk. Bd. II. S. 54, entnommenen Tabelle.

	Clausthal. u. Alten. Hütten.			Lautenthaler Hütte.			Andreasberger Silberhütte. Arme Beschickung			Andreasberger Silberhütte. Reiche Beschickung		
	Beschick. Ctnr.	Gehalt der Beschickung. Blei Ctnr.	Gehalt der Beschickung. Silber Lth.	Beschick. Ctnr.	Gehalt der Beschickung. Blei Ctnr.	Gehalt der Beschickung. Silber Lth.	Beschick. Ctnr.	Metallgehalt Blei Ctnr.	Metallgehalt Silber Lth.	Beschick. Ctnr.	Metallgehalt Blei Ctnr.	Metallgehalt Silber Lth.
Schliech	45,98	25,29	160,93	33,77	21,28	109,75	31,67	16,05	193,50	23,53	11,21	433,61
Glätte und Heerd	5,17	4,55	2,11	3,55	2,81	3,15	8,34	7,34	4,17	22,29	19,62	11,15
Abstrich	1,73	1,44	0,16	1,34	1,11	0,13	6,66	4,86	3,33	4,94	3,61	2,47
Steinschlacken	22,99	1,37	1,84	31,12	1,86	2,49	50,00	3,00	4,00	46,45	2,79	3,72
Schliechschlacken	18,96	1,33	1,71	26,66	1,50	0,83						
Granulireisen	5,17			3,56			3,33			2,78		
Summa	100,00	33,98	166,75 Lth. oder 0,0515 Ctr.	100,00	28,56	116,35 Lth. oder 0,0362 Ctr.	100,00	31,25	205,00 Lth. oder 0,0642 Ctr.	100,00	36,23	450,95 Lth. oder 0,14 Ctr.

Die Schmelzung erfolgt in ein- und zweiförmigen Hohöfen, welche nach Art der Sumpföfen zugemacht sind und deren Construction sich aus Fig. 10. a (Vorderansicht) und b (Vertikaldurchschnitt) ersehen lässt. Das Rauchgemäuer dieser

Fig. 10 a.

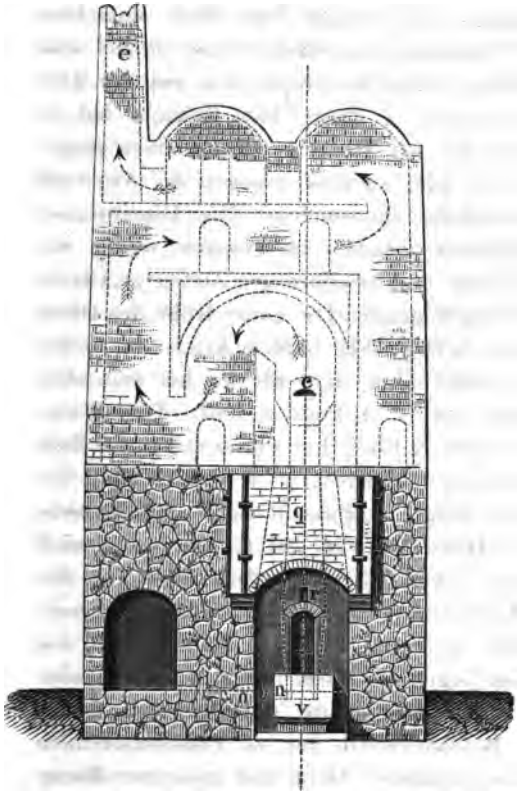
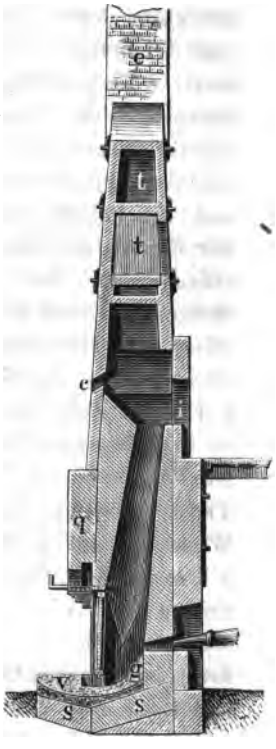


Fig. 10 b.



wie sämmtlicher Oberharzer Schmelzöfen ist von Grauwacke aufgeführt, das Gestell bis auf 5 bis 6 Fuss Höhe aus Sandstein, der Kernschacht*) sowie die Flugstaubkammern aus Barnsteinen, *s* der Sohlstein, über denselben befindet sich eine Lehmsohle und darüber eine Gesttübbesohle (⅔ Kohlenklein und ⅓ Thonschiefermehl) *g*, *v* Vorheerd, *n* Stich, *o*

*) Auf Lautenthaler Hütte sind vor mehreren Jahren mit günstigem Erfolge Versuche ausgeführt worden, den Kernschacht der Schmelzöfen mit Steinen aus Schlacken von der Schliecharbeit hergestellt, auszumauern. S. Berg- und hüttenm. Zeit. 1855. Nr. 23.

Stichheerd, *r* Räumloch zum Herabholen des hängen gebliebenen Satzes mittelst der sogenannten Räumnadel, gewöhnlich mit einem Barnstein verschlossen; *p* Rauchmantel, *i* Aufgabeöffnung. Damit sich der vor dem Ofen befindliche Arbeiter stets von dem Zustande der (dunkel zu haltenden) Gicht unterrichten kann, befindet sich wenige Fuss über derselben eine Oeffnung *c*, das Flammenloch, welches stets dunkel sein muss. *t* Flugstubkammern, deren Anordnung sich aus der Vorderansicht des Ofens ergiebt, *e* Esse. Der Schacht hat in seinem untersten Theile bis zur Höhe der Form einen trapezoidalen Querschnitt, von hier an sind dagegen die Vorwand und die beiden Seitenwände abgerundet. Die Dimensionen der Oberharzer Schliechöfen weichen im Ganzen wenig von einander ab. Bei den ein- und zweiförmigen Oefen zu Clausthaler Hütte sind dieselben folgende: Die ganze Höhe des Ofens über dem Heerdbleche beträgt bei beiden Arten von Oefen 18—22 Fuss, die Formhöhe über dem Bleche bei den einf. 1 Fuss 4 Zoll, bei den zweif. 1 Fuss 6 Zoll. Die Weite an der Formwand bei jenen 2 Fuss, bei diesen 2 Fuss 6 Zoll. Die Weite an der Vorwand gleichmässig 1 Fuss 8 Zoll, die Tiefe des Ofens unten desgl. 3 Fuss 6 Zoll. Die grösste Weite bis auf 5 Fuss Höhe (s. Fig. 10 a.), bei den einf. 2 Fuss 6 Zoll, bei den zweif. 3 Fuss. Die Böschung der Formwand bis zur Gicht beträgt 1 Fuss 2 Zoll. Die gusseiserne Form hat einen geringen Fall ($^1/_2$ bis $^3/_4$ Zoll), bei den zweiförmigen Oefen liegen die Formen 8 Zoll von einander entfernt. Auf der Lautenthaler Hütte wendete man früher wegen der blendigen Beschaffenheit der zu verschmelzenden Schlieche Hohöfen von geringerer Höhe und grösserer Weite an, um den Zinkdämpfen leichter Gelegenheit zur Entweichung aus der Gichtöffnung zu geben und zu verhindern, dass bei der durch die Blende herbeigeführten Strengflüssigkeit der Beschickung zu Anfang der Schmelzcampagne der Heerd durch erkaltete, schwer wieder in Fluss zu bringende Massen noch mehr verengt werde. Nachdem man jedoch in neuerer Zeit bei der Aufbereitung die Blende sorgfältiger abgeschieden, hat man die Schliechöfen ebenfalls auf 18 bis 22 Fuss mit günstigem Erfolge erhöht. Man schmilzt mit 12—18 Zoll langer Nase und die Schmelzcampagnen dauern im Allgemeinen 6—8 Wochen.

Zur Clausthaler und Altenauer Hütte bringt man aus 100 Ctr. Beschickung durchschn. in 13,8 Stunden mit 31,6 Maass = 20,54 Ctr. Kohlen: 25,29 Ctr. Werkblei und 18,39 Ctr. Bleistein aus, auf 1 Pfd. Kohlen gehen 4,8 Pfd. Beschickung; zu Lautenthaler Hütte beträgt das Ausbringen in 10,6 Stunden mit 22,31 Maass = 14,5 Ctr. Kohlen: 14,81 Ctr. Werkblei und 17,71 Ctr. Bleistein, auf 1 Pfd. Kohle kommen 6,9 Pfd. Beschickung; auf Andreasberger Hütte verschmilzt man 100 Ctr. Beschickung in 26,6 Stunden, wobei auf 1 Pfd. Kohlen 8 Pfd. Beschickung genommen werden, das Ausbringen von Werkblei und Stein ist hier schwankend.

Die beim Schmelzen fallenden Produkte sind

a) Werkblei, mit 3—14 Lth. Silber im Ctr. (durchschn. 4 Lth.), 0,5 bis 1 Proc. Kupfer und 3—4 Proc. Antimon, Spuren von Eisen und Schwefel. Es wird behuf der Entsilberung abgetrieben.

b) Bleistein. Die Oberharzer Bleisteine sind meist derb, haben in ihrem Aeussern gewöhnlich Aehnlichkeit mit feinspeisigem Bleiglanz, zeigen zuweilen eine strahlige Bildung und unterscheiden sich von dem natürlichen Bleiglanz besonders durch ihre grosse Porosität. Nicht selten sind deutlicher ausgebildete, ziemlich grosse Krystalle von anscheinend rhomboëdischer Gestalt mit concaven, sehr rauen Flächen, welche sich indess bei näherer Untersuchung als Zusammenhäufungen kleiner Würfel mit viel Zwischenräumen ergeben, und die rhomboëderartige Gestalt als eine verzerrte Würfelform erkennen lassen. Die Oberfläche der Krystalle pflegt häufig einen dunkelrothbraunen Ueberzug von Eisenoxyd zu haben, welcher durch Oxydation des Schwefeleisens bei hoher Temperatur an der Luft entstanden ist. Der Bleigehalt des Steins beträgt 28—60 Proc., der Silbergehalt durchschnittlich $2\frac{1}{2}$ Lth. im Centner. Die Zusammensetzung dieser Bleisteine ist mehrfach untersucht worden. Folgendes sind die Resultate einiger Analysen:

	S	Pb	Fe	Cu	Mn	Zn	Sb	
1)	18,13	61,71	17,91	0,77	0,18	1,30	—	100,00
2)	17,5	63,0	19,0	0,2	—	—	—	99,7
3)	18,706	63,787	13,721	1,533	—	2,253	—	100,00
4)	18,92	59,33	19,60	1,10	—	0,17	0,13	99,25
5)	19,33	53,31	21,56	0,23	—	2,24	0,38	97,05

	S	Pb	Fe	Cu	Mn	Zn	Sb	
6)	17,27	65,78	13,03	1,15	—	0,67	0,18	98,08
7)	16,40	60,69	20,36	0,49	—	0,55	0,36	98,85
8)	15,338	73,346	9,905	0,396	—	0,198	0,397	99,696*)

1) Von Andreasberger Hütte nach Avenarius. 2) Von Clausthaler Hütte nach Ohme. 3) Von Lautenthaler Hütte nach Bromeis. 4) Ebendaher nach Bodemann in grossen Krystallen, nach Demselben $= \dot{F}e + 2$ ($\dot{F}e$, $\dot{P}b$, $\dot{C}u$), nach Rammelsberg $= 6\,\dot{F}e + 5\,\dot{P}b$. 5) Ebendaher, derber Bleistein auf den 4 aufgewachsen war, nach Bodemann $= 3\,\dot{F}e + 2$ ($\dot{F}e$, $\dot{P}b$, $\dot{C}u$) nach Rammelsberg $= 3\,\dot{F}e + 2\,\dot{P}b$. 6) Ebendaher in grossen Krystallen nach Bodemann $= \dot{F}e +$ ($\dot{F}e$, $\dot{P}b$, $\dot{C}u$) nach Rammelsberg $= 3\,\dot{F}e + 4\,\dot{P}b$. 7) Ebendaher nach Brüel; nach Bodemann $= \dot{F}e + 8$ ($\dot{F}e$, $\dot{P}b$, $\dot{C}u$), nach Rammelsberg $= 5\,\dot{F}e + 4\,\dot{P}b$. 8) Von Clausthaler Hütte nach Brüel; nach Rammelsberg $= \dot{F}e + 2\,\dot{P}b$. Bodemann nimmt für die Oberharzer Bleisteine die allgemeine Formel m ($\dot{F}e\,\dot{Z}n$) + n ($\dot{F}e$, $\dot{C}u$, $\dot{P}b$, $\dot{A}g$) an, in der m und n ganze Zahlen bezeichnen, während Rammelsberg dieselben als allgemein nach $\dot{R}$ zusammengesetzt betrachtet.

c) Schlacke. Die Schliechschlacken haben eine saigere Beschaffenheit, sind selten krystallinisch oder krystallisirt und Bisilikate (Rammelsberg) oder nach Plattner Gemenge von Singulo-, Bi- und Trisilikaten nach folgender allgemeiner Formel: $[m\,(\dot{C}a, \dot{M}g, \dot{P}b)\,\ddot{S}i + n\,\dot{F}e^3\,\ddot{S}i^2] + \ddot{A}l\,\ddot{S}i$. Folgendes sind die Resultate mehrerer Analysen dieser Schlacke:

	$\ddot{S}i$	$\ddot{A}l$	$\dot{C}a$	$\dot{M}g$	$\dot{F}e$	$\dot{M}n$	$\dot{P}b$	$\ddot{S}b$	$\dot{F}e$	$\dot{Z}n$	Sauerstoffverh. zwischen $\ddot{S}i$ u. Basen.	
1)	48,80	4,62	3,26	1,24	36,00	—	5,30	—	—	—	25,35	12,13
2)	53,90	4,40	5,60	1,30	32,00	—	4,20	—	—	—	28,00	11,71
3)	43,13	4,76	5,77	0,78	37,72	0,30	6,32	—	—	—	22,41	13,19
4)	45,00	4,62	6,31	0,75	35,83	—	7,80	0,50	—	—	23,38	12,55
5)	47,57	3,21	5,26	0,58	32,28	1,35	3,98	0,22	1,71	1,50	24,70	11,01
6)	53,82	3,82	5,37	1,09	25,90	2,74	4,79	—	3,16	—	27,94	10,45
7)	41,00	2,55	6,82	0,62	33,73	1,26	7,25	—	1,58	3,60	21,29	11,66

*) Enthält 0,116 Proc. Silber.

1) Von Clausthaler Hütte von gutem Gange nach Bodemann = 2 (Ċa, Ṁg, Ṗb) S̈i + 4 Ḟe^3 S̈i^2 + Ä̈l S̈i. 2) Desgl. = 4 (Ċa, Ṁg, Ṗb) S̈i + 4 Ḟe^3 S̈i^2 + Ä̈l S̈i. Beide Schlacken sind von demselben Handstück, welches eine untere schwärzliche (1) und eine obere grünliche Streifung (2) zeigte. 3) Desgl. von sehr gutem Gange, schwarz mit einem unbedeutenden Strich ins Grünliche, Bruch glasig bis splittrig, in der Mitte ein Streifen mit krystallinischer Anlage = 3 (Ċa, Ṁg, Ṗb) S̈i + 4 Ḟe^3 S̈i^2 + Ä̈l S̈i. 4) Desgl. nach Rammelsberg = 4 (Ċa, Ṁg, Ṗb) S̈i + 3 Ḟe^3 S̈i^2 + Ä̈l S̈i. 5) Desgl. nach Ulrich = 4 (Ċa, Ṁg, Ṗb) S̈i + 5 (Ḟe, Ṁn)^3 S̈i^2 + Ä̈l S̈i. 6) Von Altenauer Hütte nach Dems. = 16 Ṙ S̈i + R̈ S̈i. 7) Von Lautenthaler Silberhütte nach Dems. = 7 (Ċa, Ṁg, Ṗb) S̈i + 4 (Ḟe, Ṁn)^3 S̈i^2 + Ä̈l S̈i + 2 (Ḟe, Ṁn)^7 S̈i. Kast hat eine Schliechschlacke von Andreasberger Hütte von gewöhnlichem Ofengange folgendermassen zusammengesetzt gefunden: S̈i 34,82 Ä̈l 9,77 Ċa 11,72 Ṁg 1,21 Ḟe 24,61 Ċu 0,33 Ṗb 12,31 S̈b 0,21 K̇ 2,34 Ṅa 0,54 Ä̈s 0,26. Der Sauerstoffgehalt der sämmtlichen Basen und der Kieselerde verhält sich wie 1 : 1, die Schlacke ist demnach ein Singulosilicat.

Der Silbergehalt der Oberharzer Schliechschlacken beträgt 0,04 bis 0,15 Lth. im Centner, sie werden theils beim Schliech- und Steinschmelzen mit zugeschlagen, theils beim Unterharzer Hüttenbetriebe ebenfalls als Zuschlag verwendet. Ein grosser Theil wird auch zu Bausteinen geformt.

Die Ofenbrüche, in der Hauptsache aus Schwefelblei bestehend und 74 bis 76 Pfd. Blei, sowie $^1/_8$ Lth. Silber im Centner haltend, werden am Schlusse jeder Schmelzcampagne mit Eisen und Schlacken im Schliechofen durchgesetzt. Geschur und Gekrätz werden aufbereitet, und entweder mit dem Flugstaub (Hüttenrauch) gemeinschaftlich oder für sich verschmolzen unter Zuschlag von Eisen, Bleischlacken, geröstetem Stein von derselben Arbeit und bleiischen Produkten.

Die weitere Verarbeitung des Bleisteins bildet die zweite Hauptarbeit. Der Stein wird in faustgrossen Stücken, in Haufen von 1500 bis 3000 Ctr. in Rösthäusern auf einer

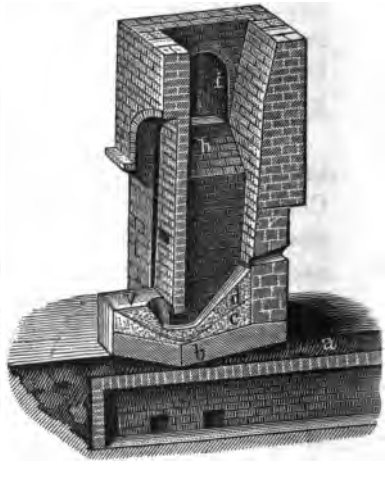
Holzunterlage 3—4 Wochen lang geröstet und der Rost alsdann gewandt. Das zweite Feuer dauert 1—2 Wochen, dann folgen nach jedesmaligem vorherigen Wenden noch 6 bis 7 andere Feuer, bis aller Stein gut geröstet ist. Der gut geröstete Stein hat eine bläulich graue Farbe, ein erdiges Ansehen, eine poröse drusige Oberfläche mit aufsitzenden Vitriolen und knospenartigen Auswüchsen. 100 Ctr. Stein erfordern zum Abrösten etwa 0,4 Malter = 5,5 Ctr. Fichtenästeholz (1 Malter = 80 Hann. Cbkfss.) Der geröstete Stein wird mit Schliechschlacken, Steinschlacken, bleiischen Produkten, und auf Clausthaler und Lautenthaler Hüte auch mit Granulireisen beschickt. 100 Ctr. Beschickung enthalten:

47,07	Ctr.	gerösteten Bleistein	mit	14,59	Ctr.	Blei	u.	112,97	Lth.	Silber
7,85	-	Heerd	-	5,49	-	-	-	10,75	-	-
0,62	-	Abstrich	-	0,51	-	-	-	0,06	-	-
43,15	-	Schlacke	-	3,02	-	-	-	3,88	-	-
1,31	-	Eisen						127,66	-	-
100,00	Ctr.	Beschickung	mit	23,61	Ctr.	Blei	u.	0,039	Ctr.	Silber.

Diese Beschickung wird in nach Art der Schliechöfen zu gemachten Krummöfen von der aus Fig. 11 a (Vorderansicht) und b (Vertikaldurchschnitt) zu ersehenden Construction verschmolzen. *b* Sohlstein von Sandstein, *c* Lehmsohle, *d* Gestübbesohle, *v* Vorheerd, *s* Stichheerd, *h* Rast, *i* Oeffnung zum Eintragen des Satzes, *m* Kanäle zum Abziehen der Feuch-

Fig. 11 a.

Fig. 11 b.



tigkeit. An die Gicht des Ofens schliessen sich Flugstaubkammern an. Die Vorderseite des Schachtes besteht aus einer 1 Fuss starken, in die Vorwandmauer eingesetzten Barnsteinschicht. Die Dimensionen dieser Oefen weichen auf den verschiedenen Hütten wenig von einander ab. Die Höhe vom Bleche ab beträgt 5′, die Höhe der Form über dem Bleche 1′ 1″, die Schachtweite in der Formhöhe an der Vorwand 1′ 2″ bis 1′ 4″, an der Formwand 1′ 2″ bis 1′ 8″, die obere Schachtweite gleichmässig 1′ 8″ bis 2′, die Tiefe des Ofens oben und unten 3′ bis 3′ 6″, die Böschung der Formwand 3″ bis 10″. 100 Ctr. Beschickung erfordern 27 Balgen Hann. Gaskokes*) = 11,8 Ctr. oder 26,14 Maass Holzkohlen = 16,99 Ctr. und 12,5 Stunden Zeit. Ausgebracht werden 17 Ctr. Werkblei und 16 Ctr. Stein. Ersteres kommt zum Abtreiben, letzterer wird noch zu drei verschiedenen Malen nach vorheriger Röstung verschmolzen (durchgestochen), bis beim 4. Durchstechen ein Kupferstein mit 20—35 Pfd. Kupfer und $2\frac{1}{2}$ bis $3\frac{1}{2}$ Lth. Silber im Centner fällt, mit dessen Verarbeitung auf Kupfer und Silber die Bleiarbeiten aufhören.

Von Joy (Nr. 1) ist ein krystallisirter Bleistein vom ersten Steindurchstechen von Clausthaler Hütte, von Brüel (Nr. 2) ein Stein vom dritten Durchstechen von derselben Hütte und von Bodemann (Nr. 3) ein Kupferstein vom 4. Durchstechen, ebendaher, analysirt worden:

	Pb	Fe	Cu	Zk	Sb	S	Ag
1)	52,27	28,32	1,42	1,56**)	0,31	16,12	—
2)	43,07	8,03	30,46	—	0,74	17,12	0,12
3)	32,06	13,15	34,01	—	2,67	15,55	0,07

Nr. 1 deutet auf eine Verbindung von $\dot{F}e\,\dot{P}b$. Nr. 2 entspricht der Formel: $\dot{F}e + 8\,(\dot{F}e, \dot{C}u, \dot{P}b)$.

Die bei den verschiedenen Steindurchstechen fallenden Schlacken (Steinschlacken) sind basischer als die Schliechschlacken und zuweilen deutlich krystallinisch. In Nachstehendem sind einige Analysen derselben mitgetheilt:

---

*) 1 Balgen Hann. Gask. = $2\frac{1}{2}$ Hann. Cbkfss. = 43—45 Pfd. Hann.

**) incl. Nickel und Kobalt.

	S̈i	Ċa	Ä̈l	Ṗb	Ḟe	Ċu	Ṁn	K̇	Ṁg	Żk	Sauerstoffverh. zwischen S̈i u. Basen.	
1)	32,34	2,07	5,06	10,01	43,90	0,05	1,20	0,05	—	—	16,80	13,89
2)	33,58	3,57	4,46	6,19	44,44	—	Spr.	0,05	—	—	17,43	13,29
3)	39,79	2,12	Spr.	9,17	46,44	—	—	—	—	—	20,66	11,57
4)	33,94	6,11	3,12	18,69	37,83	—	—	—	0,07	—	17,62	13,14
5)	34,98	7,40	4,46	7,23	44,97	—	—	—	0,70	1,74	18,19	15,27

1) Vom 1. Steindurchstechen nach Bodemann, mit einer geringen Menge T̈i und 3,5 Proc. eingemengten Ḟe = (Ṗb, Ċa, Ṁn, K̇)^3 S̈i^2 + 4 Ḟe^3 S̈i + Ä̈l S̈i. 2) Nach Dems. mit 8,67 % eingemengten, für das Auge jedoch nicht erkennbaren Stein, bestehend aus 5,69 Ḟe, 0,05 Ċu, 2,85 Ṗb, 0,08S̈̈b und 0,01 Ȧg. 3) Nach Rammelsberg. 4) Nach Bierwirth. Enthält 0,21 Proc. Schwefel. 5) Vom 1. Durchstechen von Lautenthaler Hütte, nach Streng. Die Zusammensetzung dieser Schlacken lässt sich durch folgende allgemeine Formel ausdrücken: m (Ḟe, Ċa, Ṁg, Ṗb, Ṁn)^3 S̈i + Ä̈l S̈i, jedoch öfters mit mehr oder weniger (Ḟe, Ċa, etc.)^3 S̈i^2 verbunden. Nach Bodemann und Kerl bestehen diese Schlacken aus (Ṗb, Ċa, Ṁn, K̇)^3 S̈i^2 + 4 Ḟe^3 S̈i + Ä̈l S̈i. Betrachtet man, wenn die Thonerde gegen die andern Basen in zu geringer Menge vorhanden ist, selbe als elektronegativen Bestandtheil, und zwar so, dass 2 S̈i durch 3 Ä̈l ersetzt werden, so gestaltet sich die Formel Ṙ^2 (S̈i Ä̈l) oder specieller Ṙ^3 (S̈i Ä̈l)^2 + Ṙ^3 (S̈i Ä̈l).

Der Flugstaub oder Hüttenrauch enthält 45—48 Pfd. Blei und 2—3 Lth. Silber im Centner. Bei der Clausthaler Hütte beträgt derselbe 10 Proc., bei der Altenauer Hütte 8 Proc., bei der Lautenthaler Hütte 12—14 Proc., bei der Andreasberger Hütte 0,8—1 Proc. von den zur Verschmelzung gekommenen Schliechquantitäten. Man verschmilzt dieses Produkt, nachdem es vorher mit Kalk eingebunden, gemeinschaftlich mit dem verwaschenen Geschur und Gekrätz der Schmelzöfen (Krätzschliech), mit Eisen, Bleischlacken, gerösteten eisenoxydreichen

Rauchstein und mit bleiischen Produkten, ähnlich wie Schliech. Auf 100 Ctr. Rauchbeschickung kommen:

36,59	Ctr.	Rauch	mit	17,20	Ctr.	Blei	und	91,48	Lth.	Silber.
9,16	-	Krätzschliech	-	2,21	-	-	-	6,87	-	-
2,75	-	Heerd	-	1,92	-	-	-	3,77	-	-
1,37	-	Abstrich	-	1,15	-	-	-	0,13	-	-
9,16	-	gerösteter Rauchstein	-	2,75	-	-	-	13,74	-	-
30,19	-	Schliechschlacken	-	1,51	-	-	-	0,94	-	-
3,47	-	Steinschlacken	-	0,23	-	-	-	0,30	-	-
4.57	-	Hartbleischlacken	-	0,36	-	-	-	0,07	-	-
2,74	-	Eisen								
100,00	Ctr.	Beschickung	mit	27,33	Ctr.	Blei	und	0, 036	Ctr.	Silber.

Dieses Quantum liefert mit 22,8 Maass = 1482 Pfd. Kohlen: 11,89 Ctr. Werkblei zum Abtreiben und 10,06 Ctr. Stein (Rauchstein), welcher verröstet in dieselbe Arbeit zurückgeht.

Der Bleiverlust auf Clausthaler, Altenauer und Lautenthaler Hütte beträgt 18 bis 20 Proc.; nämlich 6 bis 7 Proc. bei den Schliech- Röst- und Steinarbeiten, 8 bis 10 Proc. beim Treiben und $2^1/_2$—3 Proc. beim Frischen; bei der Andreasberger Hütte steigt derselbe wegen der arsenikalischen Beschaffenheit der Erze bis 60 Proc.. Die Produktion der Oberharzer Hütten an Bleiwaaren betrug im Jahre 1855/56 82500 Ctr. Frischblei, 2894 Ctr. Hartblei und 6030 Ctr. Kaufglätte.

b) Schmelzprocess auf der Friedrichshütte bei Tarnowitz.*) Man verarbeitet hier ziemlich silberarmen Bleiglanz, welcher im Juradolomit bricht und der Hütte als Bleierz mit mindestens 56 bis 70 Pfd. Blei und als Schliech mit mindestens 30 bis 50 Pfd. Blei im Ctr.**) übergeben wird. Die Verschmelzung erfolgt unter Anwendung roher Steinkohlen in 16 Fuss hohen, mit Flugstaubkammern versehenen Spuröfen mit verdecktem Auge.

Beim Erzschmelzen erfordern 100 Ctr. Erz, 15 Ctr. Roheisen, 15 Ctr. Eisenfrischschlacken und 40 Ctr. Schlacke von derselben Arbeit (Trifftschlacke), welches Quantum in

*) Karsten's Metallurg. Bd. V. p. 157. Berg- und hüttenm. Zeitung 1852. p. 173 und 470.

**) 1 ält. Ctr. preuss. = 110 Pfd. à 32 Lth. = 51,58 Kilogr. 1 Fuss preuss. = 0,314 Met.

18 bis 19 Stunden bei einem Aufgang von 12,5 Tonnen Stückkohlen durchgesetzt wird. Man erhält davon gegen 70 Ctr. Werkblei mit $^3/_4$ bis $2^1/_2$ Lth. Silber im Centner und 35 Ctr. Bleistein mit 8 bis 9 Proc. Blei. Die Trifftschlacken haben einen Bleigehalt von etwa $^1/_2$ Proc. und gehen zum grössten Theil in dieselbe Arbeit zurück. Geschur, Gekrätz und die sogenannte Abhebeschlacke werden einem besondern Schmelzen unterworfen.

Beim Schliechschmelzen bindet man die Schliechе in Kalkmilch ein, um eine Verstäubung und andere wahrgenommene Uebelstände zu beseitigen. 100 Ctr. Schliech erfordern 2—3 Tonnen gebrannten Kalk und 12,5 Sgr. an Löhnen. Nach einer Lagerzeit von 48 Stunden im eingebundenen Zustande ist die Masse ganz erhärtet und hinreichend trocken. Die Verschmelzung erfolgt in denselben Oefen wie das Erzschmelzen. Zu 100 Ctr. Schliech sind 35 Stunden erforderlich, von Zuschlägen 6 Ctr. Eisen, 21—22 Ctr. Eisenfrischschlacken, sowie Schlacken von der eigenen Arbeit. Der Brennmaterialaufgang beträgt 20 Tonnen Stückkohle. Ausgebracht werden 39 bis 40 Ctr. Werkblei, 12—13 Ctr. Bleistein und 4—5 Ctr. Geschur. Eine Nacharbeit ist das sogenannte Abgängschmelzen. Man versteht darunter die vereinigte Zugutemachung der beim Erz- und Schliechschmelzen gefallenen Abhebeschlacken, des Geschurs, des in den Flugstaubkammern sich absetzenden Hüttenrauchs, des bei den vorhin erwähnten Arbeiten gefallenen Bleisteins, sowie von Bleischlacken aus älterer Zeit. Nachdem man früher den Bleistein im ungerösteten Zustande der Arbeit zutheilte und denselben trotz eines Zuschlags von Kalkstein fast in derselben Menge, in der er aufgegeben wurde, wieder gewann, unterwirft man ihn jetzt einer Röstung in bedeckten Stadeln und hat durch Anwendung dieses gerösteten Steins nicht nur einen reineren Ofengang erhalten, sondern auch das Bleiausbringen sehr wesentlich erhöht. Eine vorgerichtete Schmelzschicht besteht in der Regel aus:

35 Ctr. unreinen Schlacken (Abhebeschlacken)
5 - Geschur
5 - Hüttenrauch in gebr. Kalk eingebunden

25 Ctr. geröst. Bleistein (Gaarrost)
30 - alten Bleischlacken
2 - Wascheisen (Eisengranalien)
100 Ctr.

Zur Verschmelzung einer solchen Schicht sind 5 Tonnen Steinkohlen erforderlich. Die Verschmelzung erfolgt in $1\frac{1}{2}$ achtstündigen Schichten und es fallen dabei 4 bis $4\frac{1}{2}$ Ctr. Werke.

Die Produktion der Kgl. Friedrichshütte betrug im Jahre 1858 an Bleiwaaren 2453 Ctr. Kaufblei, 11465,43 Ctr. Kauf- und Frischglätte und 75,5 Ctr. gewalzten Bleiplatten.

c) Schmelzprocess zur Victor-Friedrichshütte bei Harzgerode*). Man verarbeitet hier Bleiglanz in Stufform (Rohschmelzer), Graupen und Schliech. Die Rohschmelzer machen beinahe die Hälfte sämmtlicher Erze aus und sind entweder mit Spatheisenstein verwachsen oder enthalten als Beimengungen Zinkblende, Quarz und Thonschiefer, oder sind mehr kiesiger Natur. Stufferz und Schliech werden für sich beschickt und der Ofen mit den betreffenden Beschickungen abwechselnd besetzt. Die Setzgraupen werden mit Schliech und Stufferz gattirt. Der Durchschnittsgehalt der verschmolzenen Erze und Schlieche betrug im Jahre 1852 im 114pfünd. Centner 35 Pfd. Blei und 1,91 Lth. Silber.

Eine beschickte Schicht enthält 50 Ctr. Erz oder Schliech, $2\frac{1}{2}$ bis 3 Ctr. Eisen und 50 bis 60 Proc. Roh- u. Steinschlacken. Sehr blendigen, spatheisensteinarmen Beschickungen giebt man einen Zuschlag von 20 Proc. gerösteten Bleistein. Das Schmelzen erfolgt unter Anwendung eines Gemenges von Holzkohlen und Kokes über einen 16 Fuss hohen Sumpfofen. In 24 Stunden werden 80 bis 100 Ctr. Erz und Schliech bei einem Brennmaterialaufgange von 11 Maas Holzkohlen (à 6 Berliner Scheffel = 150 Pfd.) und $9\frac{1}{2}$ Tonnen Zwickauer und englischen Kokes (à Tonne = 4 Berliner Scheffel = 190 Pfd.), auf 100 Ctr. Erz durchgesetzt und es erfolgen davon 20 bis 23 Ctr. Werkblei, 32 bis 34 Ctr. Bleistein, 12 bis 14 Ctr. unreine Schlacken, welche wieder ins Schmelzen gehen und 150—160 Ctr. reine Schlacken mit 4 bis 6 Pfd. Blei und etwa $\frac{7}{128}$ Lth. Silber im Centnr. Die Schlacken sind frisch.

*) Kerl, Handb. d. met. Hüttenk. Bd. II. p. 62.

Das Werkblei enthält durchschnittlich 5 Lth. Silber im Centner und kommt zum Abtreiben, der Bleistein mit 27 bis 30 Pfd. Blei und $1^3/_4$ bis 2 Lth. Silber wird in Haufen von 300 bis 400 Ctr. mit 5 bis 6 Feuern geröstet und dann mehrmals unter Zuschlag von Erzen, bleiischen Produkten und wenig Eisen durchgestochen. Der Stein vom fünften Durchstechen (Kupferstein) wird geröstet und durch Auslaugen auf gemischte Vitriole benutzt, der Rückstand aber ins fünfte Steindurchstechen gegeben oder mit armen Kupferkiesen auf einen für die Laugerei passenden Stein verschmolzen.

B. **Bleiarbeit mit gerösteten Erzen.** Erze von geringerem und mittlerem Bleigehalte, deren fremdartige Beimengungen vorzüglich aus andern Schwefelmetallen bestehen, verschmilzt man am vortheilhaftesten nach vorhergegangener Röstung, entweder für sich oder unter Anwendung von Niederschlagsmitteln. Jene fremden Beimengungen werden nämlich bei der Röstung zerstört und entweder verflüchtigt oder im oxydirten Zustande bei der Schmelzung verschlackt. Da indess bei der Röstung ein Theil der Schwefelmetalle stets mehr oder weniger unzerlegt bleibt, so findet auch bei diesem Schmelzen eine Erzeugung von Stein statt. Zur Verschlackung der in den gerösteten Erzen enthaltenen fremden Metalloxyde ist stets ein Zuschlag von quarzigen Erzen oder hoch silicirten Schlacken erforderlich; die neu entstandene Schlacke steht meist auf der Stufe des Singulosilikates. Die sich bildenden Produkte sind im Allgemeinen denen der reinen Niederschlagsarbeit ähnlich.

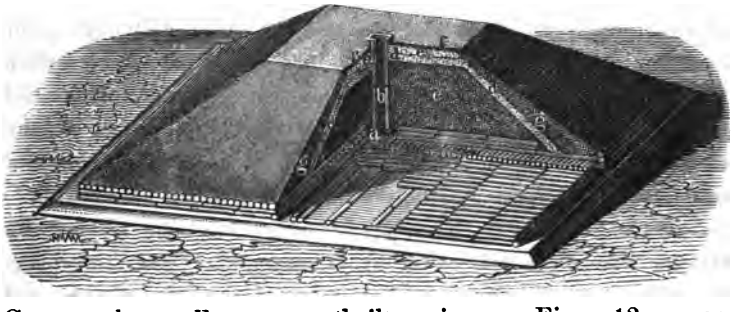
a) Bleiarbeit auf den Communion Unterharzer Hütten*) Auf den drei bei Goslar gelegenen Unterharzer Hütten werden die im Rammelsberg gewonnenen Bleierze verhüttet, in denen ausser Bleiglanz viel Schwefelkies, etwas Kupferkies, Zinkblende, Arsenkies, Antimonverbindungen, Schwerspath, Kalkspath, Quarz und Thonschiefer vorkommen, wodurch der Bleigehalt in den gerösteten Erzen auf 4—10 Proc. herabgezogen wird. Nach ihrer Form theilt man die Erze

*) Kerl, der Communion Unterharz. Freiberg 1858. — Kerl die Unterharzer Hüttenprocesse. Clausthal 1854. — Kerl Handb. d. met. Hüttenkunde. Bd. II. p. 73. Berg- u. hüttenm. Zeit. 1853. p. 6 u. f. 1854 p. 97.

in Stufferz, Bergkorn, Waschkorn, Gräupel und Schliech. Zur Juliushütte werden nur Bleierze, zur Oker- und Sophienhütte kupferige (melirte) Bleierze verschmolzen.

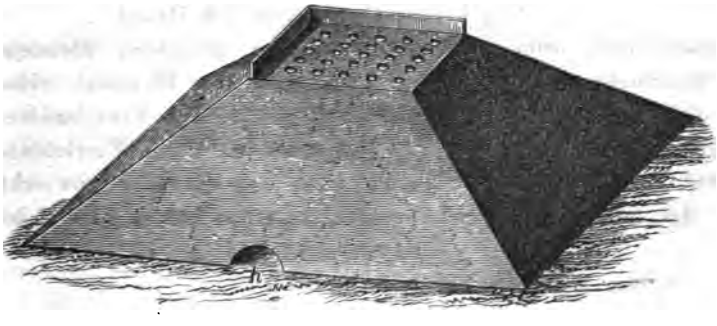
Das Rösten der Erze geschieht in Haufen, und zwar das erste Mal im Freien mit Schwefelgewinnung, die beiden andern Male in bedachten Schuppen. Zur ersten Röstung werden auf eine quadratische Unterlage von 9 — 10 Malter à 80 Cubikfuss hann. Scheitholz, 720 Scherben Erz = 3049,1

Fig. 12.



Centner hann. Erz so vertheilt, wie aus Figur 12 zu ersehen und bereits Band I. Seite 160 beschrieben ist. Ein auf diese Weise aufgebauter Rösthaufen hat gegen 7 Fuss 4 Zoll Höhe, an der Grundfläche 31 Fuss und an der Abstumpfungsfläche 10 Fuss 4 Zoll Seitenlänge. Zehn bis zwölf Tage nach dem Anzünden zeigt sich an der Oberfläche des Rostes Schwefel, dessen Gewinnung nun beginnt. Man stösst zu diesem Behufe in die Oberfläche mittelst bleierner Kolben 25 halbkugelförmige Löcher von 8—10 Zoll Tiefe und 12 bis 14 Zoll Durchmesser so ein, dass sie 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll vom Rande entfernt bleiben, wie beistehende Fig. 13 andeutet.

Fig. 13.



Zur Verdichtung werden sie mit Hülfe einer eisernen Kelle ungefähr 1 Zoll dick mit gesiebtem Vitriolklein möglichst glatt ausgeschlagen. Ist die Röstung in gutem Gange, so condensiren sich die aufsteigenden Schwefeldämpfe, sobald sie mit kalter Luft in Berührung kommen, zu flüssigem Schwefel, welcher sich in den Löchern ansammelt und täglich zweimal in mit Wasser gefüllte Eimer geschöpft und unter den Namen Tulbenschwefel oder Rohschwefel zur Läuterung in festem Zustande abgegeben wird. Die Ausbeute ist eine, im Verhältniss zur gesammten Schwefelmenge sehr geringe, denn man erhält von einem Roste durchschnittlich 23,4 Ctr., oder etwa $^1/_2$ Proc. Schwefel. Der gewonnene Schwefel deckt etwa die Röstkosten. Die blendereichen Bleierze, welche zur Herzog Julius Hütte verschmolzen werden, benutzt man nach dem ersten Rösten durch Auslaugen auf Zinkvitriol.*)

Wenn die erste Röstung beendigt und das Feuer im Haufen erloschen ist, wird dieser gewandt. Man zerschlägt die zusammengesinterten Stücke und stürzt das Ganze auf eine Holzunterlage unter bedeckten Schuppen in Haufen auf, welche nach dem Anzünden des Holzes 5—6 Wochen brennen, worauf noch ein drittes Feuer folgt. Die dreimal gerösteten Erze haben eine gelblich braune erdige Farbe und sind zusammengebacken, aber dabei mürbe. Der Bleigehalt beträgt 4—10 Pfd., der Silbergehalt $^1/_4$ Lth. im Centner. Die gerösteten Erze enthalten viel Eisenoxyd und werden deshalb mit kieselerdehaltigen Substanzen und zwar Oberharzer Schliechschlacken (p. 70) beschickt.

Zu einer Schicht kommen

12 Scherben = 35 Ctr. Erz
3 - = 10 - Oberharzer Schliechschlacken
$^1/_4$ bis $^1/_2$ Ctr. Glätte und Heerd,

sowie auch wohl noch einige Centner gerösteter Bleistein, Ofenbrüche, verwaschenes Gekrätz etc. Der Bleiinhalt einer solchen beschickten Schicht beträgt 4 Ctr. Das Verschmelzen geschieht in Sumpföfen Fig. 14 a und b., deren Einrichtung auf den verschiedenen Hütten nicht von einander abweicht. *c* der Sohlstein, *u* Gestübbesohle, zwischen beiden eine 2 bis

*) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1859. Nr. 23.

Fig. 14 a.

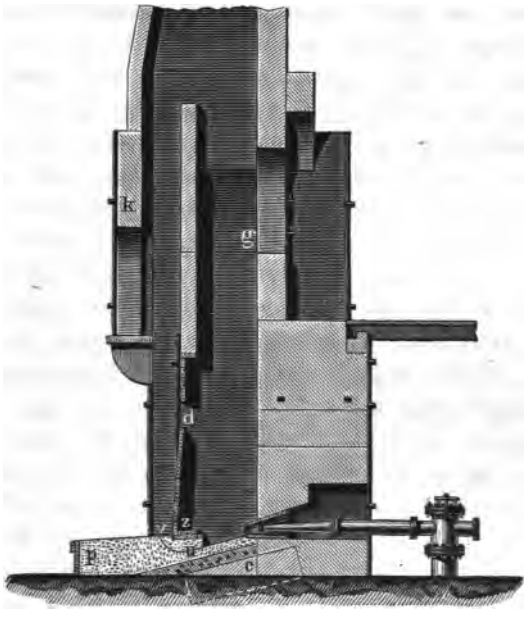
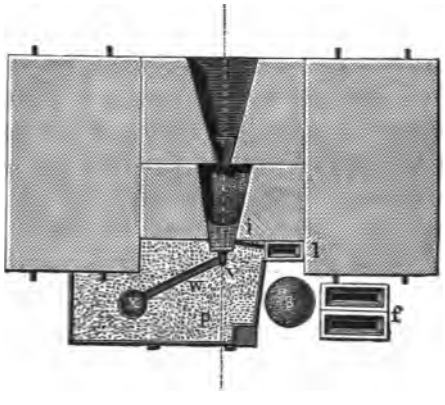


Fig. 14 b.



4 Zoll starke Lehmsohle, *p* Vorheerd, *v* Vortiegel, *z* der für die Unterharzer Bleischmelzöfen charakteristische Zinkstuhl, welchen man indess wegen sehr geringer Zinkgewinnung auf Okerhütte in neuerer Zeit weggelassen hat. Die Herstellung desselben erfolgt beim Zumachen des Ofens in folgender Weise:

Auf die obere Fläche der Spurwände wird auf eine Schicht Lehm eine die Spur überdeckende Thonschieferplatte von 1 Fuss Länge so gelegt, dass sie 8 Zoll in den Ofen hineinragt, 4 Zoll vor der Vorwand hervorsteht und einen geringen Fall nach vorn zu hat. Sie wird mit einer Lehmschicht und einer Schieferplatte bedeckt und letztere ebenfalls mit Lehm überzogen. Diese obere Platte, der eigentliche Zinkstuhl, bekommt einen geringen Fall nach der Stichheerdseite zu und wird mit einer in eine eiserne Pfanne *l* mündenden Rinne *i*, die am Ofengemäuer hinführt, in Verbindung gebracht. Auf dem vor der Vorwand vorstehenden Theil der obersten Schieferplatte stellt man nun schräg gegen die erstere eine 2 Fuss hohe und 13 Zoll lange Schieferplatte, den Bruststein, welcher in- und auswendig mit Lehm überzogen und an der einen Seite, wo die Rinne sich nicht befindet, mit der Ofenwand verbunden ist, an der andern Seite aber, nachdem die untere Ecke davon abgeschlagen, eine dreieckige, 2 bis 3 Zoll breite und 4 bis 6 Zoll hohe Oeffnung lässt, die mit der Rinne communicirt. Letztere wird ebenfalls mit zwei schräg gegen die Ofenwand gestellten kleinen Schieferplatten überdeckt. Sammelt sich nun Zink auf dem Zinkstuhle an, so gelangt dasselbe durch die überdachte Rinne in die Zinkform. Damit dasselbe nicht beständig ausfliesst, schliesst man die Rinne in einiger Entfernung von der Pfanne mit harten, lehmüberstrichenen Holzkohlen, die dann vor dem jedesmaligen Ablassen des Zinks weggestossen werden. Die Oberfläche des Zinkstuhls liegt $^1/_4$ bis $^1/_2$ Zoll höher als die Form und wird etwa von $^1/_3$ des Gebläsestromes bestrichen, wodurch keine allzu hohe Temperatur auf derselben entsteht. Der Bruststein ist durch eine eiserne Querstange festgehalten, die noch offene Vorwand aber wird durch mehrere lothrecht aufgesetzte Schieferplatten bis auf eine 4 Fuss über den Vorheerd sich befindende 1 Fuss hohe Oeffnung *d*, Spund genannt, zugesetzt. Diese Oeffnung dient lediglich nur beim Anlassen des Ofens zum vorsichtigen Einbringen der Kohlen auf den Zinkstuhl und die Ofensohle und bleibt während des Betriebes geschlossen. *w* die Schlackengasse, *x* der Schlackenheerd, *f* Formen, in welche das abgestochene Werkblei gegossen wird, *k* der Rauchmantel, *g* Gichtöffnung; zur Erleichterung des Aufgebens ist der Kern-

schacht hier nach den beiden Pfeilern zu erweitert. Flugstaubkammern sind nicht vorhanden.

Die Hauptdimensionen des Ofens sind folgende: Höhe von der Hüttensohle bis Gicht 12 Fuss, Höhe der Form über dem Heerdbleche 5 Zoll, über dem Sohlsteine 10 Zoll, Höhe des Vorheerds über der Heerdsohle 1 Fuss; Breite des Ofens an der Vorwand oben und unten 1 Fuss; Weite des Ofens an der Hinterwand oben 1 Fuss 8 Zoll, unten auf dem Sohlsteine 1 Fuss 10 Zoll und bis $2\frac{1}{2}$ Fuss über dem Formlager 2 Fuss; Tiefe des Ofens 2 Fuss 10 Zoll.

Das Schmelzen erfolgt mit heller Gicht und kurzer Nase. Bei der zinkischen Beschaffenheit der Erze ist das Ansetzen zinkischer Ofenbrüche nicht zu vermeiden, so dass nur 11 bis 12tägige Campagnen möglich sind. Ein Theil des von der Form reducirten, aber von der Gebläseluft und der vorhandenen Kohlensäure wieder oxydirten Zinks wird nach der Vorwand zu zwischen die Zinkkohlen getrieben, welche, weil sie vom Windstrom schwach getroffen werden, meist nur zu Kohlenoxydgas verbrennen und das eingeblasene Zinkoxyd reduciren. Das hierbei erzeugte metallische Zink fällt tropfenweis auf den Zinkstuhl nieder und sammelt sich darauf an, wozu es wahrscheinlich von dem mit übergerissenen Blei disponirt wird. Von einer Schicht erhält man bei einem Aufwand von 10 Maass Kohle und 18 Balgen Kokes auf den verschiedenen Hütten 2 Ctr. $47\frac{1}{2}$ Pfd. bis 3 Ctr. $57\frac{1}{2}$ Pfd. Werkbei mit $3\frac{3}{4}$ bis $4\frac{3}{4}$ Loth Silber in Ctr., welches der Treibearbeit übergeben wird und $1\frac{3}{4}$ bis 6 Ctr. Bleistein mit 4—20 Proc. kupfrigem Blei (je nachdem reine Bleierze oder melirte Erze verschmolzen werden) und $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Loth Silber im Centner. Ullrich fand einen Bleistein der Okerhütte folgendermassen zusammengesetzt:

Pb	Fe	Cu	Zn	As Sb	S
8,64	44,34	17,43	7,76	2,19	19,64.

Es entspricht dies nahezu der Formel $(\dot{P}b, \dot{Z}n)\ (\dot{F}e, \dot{C}u)^3$.

Der Bleistein wird entweder nach gehöriger Röstung der Bleierzschichten so oft vorgeschlagen, bis er hinreichend kupferhaltig ist, um auf Kupfer verarbeitet zu werden (Julius-

hütte) oder er wird nach dreimaliger Röstung nochmals mit Oberharzer Schliegschlacken auf Werkblei und Kupferstein verschmolzen (Oker und Sophienhütte).

Das Ausbringen an Zink ist nur unbedeutend und variirt zwischen 0,5 und 5 Pfd. von einer Schicht. Es ist stark mit Blei verunreinigt und wird von diesem specifisch schwereren Metall durch mehrmaliges Umschmelzen gereinigt.

Weniger beim Erz- als beim Steinschmelzen erzeugt sich auch sogenannte Bleispeise, welche weiter auf Silber, Kupfer und concentrirte Kobalt- und Nickelspeise verarbeitet wird. Ahrend fand eine solche Bleisteinspeise zusammengesetzt aus:

Cu	Pb	As	Sb	Fe	Co	Ni	Ag	S
44,56	26,11	12,98	5,21	5,54	1,63	0,71	0,13	2,86.

Die Schlacken werden abgesetzt und nur zum geringen Theil wieder beim Erzschmelzen verwendet. Ullrich fand die Zusammensetzung einer derartigen Schlacke von Okerhütte zu

$\ddot{S}i$	$\ddot{A}l$	$\dot{F}e$	$\dot{M}n$	$\dot{C}a$	$\dot{M}g$	$\dot{P}b$	$\dot{Z}n$	$\dot{C}u$	$\dot{S}$
27,66	6,00	50,30	Spr.	7,72	1,90	2,13	3,5	Spr.	2,23

entsprechend der Formel $3(\dot{F}e, \dot{C}u, \dot{M}g, \dot{P}b)^5\ \ddot{S}i + \ddot{A}l\ \ddot{S}i^2$.

Wie schon erwähnt, verschmilzt man an einigen Orten Bleierze, deren fremdartige Beimengungen hauptsächlich aus andern Schwefelmetallen bestehen, im gerösteten Zustande mit einem Zuschlag von metallischem Eisen oder eisenhaltigen Substanzen, wie Eisenfrischschlacken, gerösteten Rohstein etc. etc. Man lässt die Röstung vorhergehen, um einen unnöthigen Aufwand an Eisen zu vermeiden und den fremden schädlichen Beimengungen, wie Antimon, Arsen etc. soviel als möglich Gelegenheit zur Verflüchtigung zu geben.

a) Schmelzprocess zu Przibram in Böhmen*) Die Erze, welche die Przibramer Hütte verarbeitet, sind silberhaltige Bleiglanze, welche einen Gehalt von Antimon ha-

*) Oesterr. Zeitschr. f. d. B. u. Hüttenw. 1854. S. 283. 321. 1856 S. 322. Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt 1856. VII. Jahrgang, Nr. 1. Seite 171.

ben. Sie sind häufig von Zinkblende, Kalkspath und Quarz begleitet, in geringen Mengen von Quarz und Spatheisenstein und etwas Eisenkies und Fahlerz. Der Gehalt an Blende ist nicht unbeträchtlich. Der Bleigehalt geht von 13 bis 82 Pfund, der Silbergehalt von 3 bis 24 Loth im Centner*). Der bei weitem grösste Theil der Erze (durchschnittlich gegen 7 Loth Silber und 35 Pfd. Blei im Centner) passirt die Bleiarbeit, ein kleiner Theil nur (durchschnittlich gegen 16 Loth Silber und 75 Pfd. Blei im Centner) wird durch die eigentliche Niederschlagsarbeit zu Gute gemacht.

Nachdem man früher das Rösten der Erze und Schliche in Stadeln vorgenommen, erfolgt diese Arbeit jetzt bei sämmtlichen der Bleiarbeit zugewiesenen Erzen und Schlichen in 3 englischen Röstflammöfen und einem Kramer'schen oder ungarischen Röstofen bei Steinkohlenfeuerung. Der Einsatz beträgt für die englischen Röstöfen 20 Ctr. und für den ungarischen 6 Ctr. trocknes Erz. Die Röstzeit dauert 6 Stunden. $1\frac{1}{2}$ Stunde vor dem Herausnehmen der Erzpost wird das Feuer verstärkt und die letzte Stunde stark gefeuert, um das Erz in einen etwas backenden Zustand zu bringen, in welcher Gestalt es auch herausgezogen wird.

Um 100 Ctr. Erz zu rösten werden 23 bis 24 Centner Steinkohlen gebraucht.

Die Beschickung der gerösteten Erze besteht für 100 Centner Erz aus 6 bis 8 Ctr. Roheisen, 10 bis 12 Ctr. bleiischen Vorschlägen als Abstrich, Heerd und reicher Glätte, je nachdem diese Produkte in Vorrath sind, und aus 36 bis 40 Centner Eisenfrischschlacken.

Die Schmelzung geschieht mittelst Holzkohlen in Tiegelöfen mit offenem Auge, aus welchen die Schlacke fortwährend abfliesst, während man das Werkblei von Zeit zu Zeit in einen Stechheerd ablässt. Der Schacht hat im Grundriss die Gestalt eines Trapezes, er ist an der Brandmauer 2 Fuss 2 Zoll und an der Vorwand 2 Fuss weit. Seine Tiefe ist 3 Fuss, seine Höhe von Form bis Gicht 10 Fuss 6 Zoll. Der Sumpf beginnt 12 Zoll unter der Form. Das Auge liegt 1 Fuss

*) 1 Wiener Centner = 100 Pfd. = 200 Mark à 16 Loth = 56 Kilogr. 1 Oestr. Fuss = 0,31611 Meter.

2 Zoll unter der Form und letztere hat auf 19 Zoll Länge eine Neigung von 2 Grad. Der volle Satz, welchen der Ofen bei richtigem Betriebe erhält, besteht in der Regel aus sechs Trögen à 42 bis 63 Pfd. Beschickung und einer Schwinge = 24 Pfund Kohlen und zwar giebt man abwechselnd zwei bis drei Tröge Beschickung und eine Schwinge Kohlen, erstere dicht an die Ecken der Brandmauer, die Kohlen mehr gegen die Vorwand.

Die Dauer einer Schmelzcampagne beträgt 18 bis 24 Tage, theils weil dann der Ofen ganz unregelmässig ausgeweitet ist, theils weil sich beträchtlich viel zinkische Ofenbrüche angesetzt haben. Vor dem Ausblasen setzt man noch 1 oder 2 Krätzschichten durch. Eine solche Krätzschicht besteht aus:

25 Ctr. Gekrätz,
9—10 „ bleiischen Vorschlägen,
1 „ Roheisen,
9 „ Eisenfrischschlacken.

Die bei dieser Bleiarbeit fallenden Produkte sind Werkblei mit circa 20 Loth Silber im Centner, Tiegelschlacke, d. i. mit Bleistein durchzogene Schlacke und Trifftschlacke. Letztere wird mit einem Bleigehalt von 2—4 Pfund abgesetzt, die wenig Bleistein haltende Tiegelschlacke dagegen mit Gekrätz für sich verarbeitet, während die viel Bleistein haltende erst nach vorhergegangener Röstung zur Verschmelzung gelangt.

Nach einem Durchschnitt von 20 Campagnen, deren jede 18 Tage dauerte, wurden in einer Schmelzcampagne 752 Ctr. Erz, 227 Ctr. Gekrätz, 125 Ctr. bleiische Vorschläge und an Zuschlägen 50 Ctr. Roheisen und 343 Ctr. Eisenfrischschlacken durchgesetzt, mit einem Verbrauche von 380 Tonnen Kohlen, einschliesslich der Krätzschicht am Schlusse der Campagnen. Das Ausbringen war 226 Ctr. Werkblei.

Die reichen Bleierze verarbeitete man längere Zeit versuchsweise im nordamerikanischen Bleiheerde. Trotz der nicht unbedeutenden Brennmaterialersparniss, welche sich hierbei herausstellte, hat man doch diese Zugutemachungsmethode wegen der häufigen Erkrankung der Arbeiter und des sich ergebenden bedeutenden Bleiverlustes wieder verlassen und ver-

schmilzt jetzt diese Erze mittelst der reinen Niederschlagsarbeit. Auf 100 Ctr. Erz sind erforderlich 17—18 Ctr. Roheisen und circa 67 Ctr. Eisenfrischschlacken, an Brennmaterial 98 bis 100 Tonnen (à 10 Cub. F.) Holzkohlen.

Die Produktion der Przibramer Silberhütte war im Jahre 1855 bei einer Verschmelzung von 93393½ Ctr. Erze und Schlichen: gegen 48000 Mark Feinsilber, ordinäre Glätte 12076 Ctr., rothe Glätte 3590 Ctr., Frischblei 12565 Ctr. 27 Pfd., Hartblei 900 Ctr. 92 Pfund.

b) Schmelzprocess zu Pontgibaud*). Die Erze, welche die Hütte zu Pontgibaud verarbeitet, sind zum grössten Theile silberhaltige Bleiglanzschliche, welche als Nebenbestandtheile Schwerspath, Schwefelkies, Blende, Quarz und Feldspath enthalten. Das mittlere Ausbringen aus denselben variirt zwischen 25 und 26 Proc. Blei und in 100 Kilogr. des ausgebrachten Bleies sind 350—500 Gramm Silber enthalten. Die Röstung der Schliche erfolgt in einem Flammofen mit 2 Heerdsohlen die in verschiedenem Niveau liegen, einer oberen grösseren Sohle und einer zur Seite befindlichen unteren kleineren Sohle. Die untere der Feuerbrücke am nächsten liegende, dient zum Zusammenfritten und raschen Schmelzen der auf der obern Sohle oxydirten Erze.

Beide Sohlen sind durch einen 4 Meter hohen, 0,6 Meter breiten und 1 Meter langen Fuchs mit einander verbunden. Der Rost ist 1,2 Meter lang, 0,75 Meter breit und liegt 0,75 Meter unter der Feuerbrücke. Letztere ist 1,2 Meter breit und 0,2 Meter lang; in ihr liegt ein gusseiserner Kanal, der an die äussere Mauerung stösst und eine Circulation der kalten Luft gestattet.

Der Heerd des untern Ofens ist 2 Meter lang und 1,6 Meter breit, die Höhe von der Heerdsohle bis ans Gewölbe 0,6 Meter. Zwei an ein und derselben Seite befindliche Oeffnungen dienen zur Arbeit. Der obere Heerd ist 10,12 Met. lang und 1,8 Meter breit. Das Gewölbe liegt 0,45 Meter

*) Rivot et Zeppenfeld. — Description des mines et usines de Pontgibaud, Annal. des min. Sér. IV. tome XVIII. (V. livrais. de 1851). p. 137. Auszugsweise in der Berg- und hüttenmän. Zeitung 1851, Nr. 17 u. f.

über der Heerdsohle. An jeder der beiden Längenseiten dieses obern Heerdes befinden sich 7 mit Thüren verschlossene Arbeitsöffnungen. Die Gase und Dämpfe entweichen endlich vom obern Heerde durch zwei horizontale 0,62 Meter breite und 0,4 Meter hohe Kanäle, welche in zwei Verdichtungskammern münden, die wiederum durch einen unterirdischen Kanal mit einem hohen Schornstein in Verbindung stehen.

Der Heerd, auf welchem das Zusammenfritten der Erze ausgeführt wird, besteht aus Chamottesteinen und ist mit einer 0,1 Meter dicken Kalkstein- und Sandschicht bedeckt. Seine Oberfläche hat eine geringe Neigung nach den Arbeitsthüren zu.

Die Erze gelangen durch eine im Gewölbe befindliche Oeffnung zunächst an das äusserste Ende des obern Heerdes, werden allmählig bis an den Verbindungscanal vorgeschoben und dann durch diesen auf den unteren Heerd gebracht, wo sie zusammenfritten und zusammenschmelzen. Man zieht fast ohne Unterbrechung die geschmolzenen oder gefritteten Erze aus dem Ofen. Der untere Ofen muss in beständiger lebhafter Rothglühhitze erhalten werden, auf dem obern Heerde erlangen die Erze in der Nähe des Verbindungscanales dunkle Rothglühhitze, die nach dem äussersten Ende des Ofens zu bis auf circa 235° C. abnimmt.

Gewöhnlich lässt man in 24 Stunden 7200 Kilogr. Erze durchgehen, welche in 10 oder 11 Chargen getheilt sind. Der Oxydationsheerd nimmt auf einmal 6 Chargen auf.

Ist die Röstung mit Sorgfalt ausgeführt worden, wozu freilich eine unausgesetzte Beaufsichtigung der Arbeiter gehört, so gelangen die Erze in 12 Stunden bis zum Verbindungscanal. Auf dem untern Heerd rührt ein Arbeiter unausgesetzt mit einer Brechstange um und schafft die geschmolzene Masse aus der der Feuerung zunächst gelegenen Arbeitsthür heraus, worauf sie sofort durch Wasser abgekühlt wird. Eine Ladung des untern Heerdes wird in 2 oder 3 Abtheilungen behandelt.

In 24 Stunden verarbeitet man mit 18 Arbeitern in diesen Röstöfen 7200 Kilogr. Erze, woraus man 6300 bis 6500 Kilogr. in Kuchenform erhält. Die Erze erleiden also einen Gewichtsverlust von 11 bis 12 Proc. Während dieser Zeit ver-

brennt man 1900 bis 2000 Kilogr. Steinkohlen, d. i. 30 bis 31 Kilogr. auf 100 geröstetes Erz.

Die gut gerösteten Erze zeigen nach dem Zerschlagen der Kuchen auf dem Bruche eine dunkel bräunlich grüne, beinahe schwarze Farbe, glasähnlichen Glanz und eine porphyrartige Textur in Folge vieler nicht veränderter Quarz- und Schwerspathkörner; in weniger gut geröstetem Zustande ist die Masse mehr blasig und matt.

In Nachstehendem folgen die Resultate von Analysen, welche mit zwei verschiedenen gerösteten Erzproben angestellt worden sind:

		I.	II.
	Zinkoxyd	0,6	0,7
	Bleioxyd	1,5	3,4
	Eisenoxyd	0,7	3,1
	Schwefelsaurer Baryt	7,4	7,2
	Schwefelsaures Bleioxyd	6,7	7,1
	Schwefelblei	1,4	5,7
	Kieselerde, Quarz und Feldspath	24,1	16,5
im Zustande von Silicaten.	Bleioxyd	34,1	37,2
	Zinkoxyd	3,3	3,4
	Eisenoxydul	16,3	11,0
	Talkerde und Alkalien	1,3	1,5
	Kalkerde und Baryterde	1,0	1,1
	Arsenik und Antimon	Spuren	Spuren
		98,4	97,9
	Ganzer Bleigehalt	37,0	39,0

Nr. 1. Gutgeröstetes Erz, in welchen sich kein Bleiglanz mehr wahrnehmen lässt, der Bleigehalt nach der trocknen Probe beträgt in 100 Kilogr. 35 Kilogr., der Silbergehalt 122 Gramm.

Nr. 2 desgl. aber mehr blasig, ohne dass sich Bleiglanz darin wahrnehmen lässt, mit einem Bleigehalte nach der trocknen Probe von 36,2 Kilogr. und einen Silbergehalte von 127 Gramm in 100 Kilogr.

Die Schmelzung der gerösteten Erze geschieht in Krummöfen, deren hauptsächlichste Dimensionen folgende sind: Höhe

von der Form bis Gicht 1,45 Met., Tiefe der Spur unter der Form 0,45 Met., horizontaler Querschnitt 0,9 Met. lang, 0,6 Met. breit. Die Ofengase gehen in Verdichtungskammern, die in einem zum Ventilator führenden Canal endigen.

Bei gutem Ofengange hat die Beschickung folgende Zusammensetzung:

Geröstetes Erz	1000 Kilogr.
Flussspath	100 „
Kalkspath	240 „
Wasch- und altes Eisen	100 „
Treibheerd, Abstrich, Abzug, Ofenbruch	60 „
Reiche Schlacke vom früheren Betrieb	500—600
	Sa. 1900—2000.

Die drei vorhandenen Schmelzöfen können bei gutem Gange in 24 Stunden 9 bis 10 solche Beschickungen durchsetzen, die Dauer einer Campagne aber erreicht 40 und selbst 50 Tage. Der Verbrauch an Brennmaterial beträgt gewöhnlich 150 Kilogr. Kokes auf 100 Kilogr. geröstetes Erz.

Die erhaltenen Produkte sind Werkblei, Stein und Schlacken. Das Werkblei ist nicht sehr unrein, aber silberreich, es enthält mehr als 450 Gramm Silber in 100 Kilogr. Man unterwirft es sofort der Treibarbeit. Der Stein ist ein zufälliges Produkt und fällt nur bei schlechter Röstung. Zwei damit angestellte Analysen haben folgende Zusammensetzung ergeben:

Blei	79,5	67,0
Eisen	12,2	22,4
Zink	1,1	1,1
Arsenik und Antimon	4,2	4,5
Schwefel	2,3	4,0
	99,3	99,0

Ausserdem enthielten beide Proben in 100 Kilogr. Stein 175 Gramm u. 165 Gr Silber.

Die Schlacken enthalten viel Eisenoxydul, sind dicht und wenig blasig. Ihr Bleigehalt beträgt in der Regel nach der trocknen Probe 1—3 Proc., je nachdem der Schmelzgang mehr oder weniger regelmässig ist, steigt aber bei sehr

schlechtem Ofengange beträchtlich höher. Zwei Proben von Schlacken und zwar Nr. 1 von unregelmässigen und Nr. 2 von gutem Ofengange, zeigten nach der Analyse folgende Zusammensetzung:

	Nr. 1.	Nr. 2.
Kieselerde	40,0	38,0
Baryterde	3,2	3,3
Kalkerde	15,0	24,1
Magnesia und Alkalien	3,2	2,9
Schwefelsäure	2,3	2,1
Fluor	beträchtl. Menge	n. best.
Thonerde	1,7	1,4
Eisenoxydul	18,7	19,2
Zinkoxyd	1,5	1,6
Bleioxyd	13,1	6,0
	98,7	98,6

ausserdem ergaben diese Schlacken in 100 Kilogr.:

3,6 Grm. u. 0,75 Grm. Silber.

Die erhaltenen Schlacken werden jeden Tag probirt, die reichen kommen wieder zur Beschickung, die armen über die Halde.

In den Verdichtungskammern, in dem unterirdischen Canale und der Ventilatorkammer setzt sich ziemlich viel Hüttenrauch an. Derselbe ist in der ersten Verdichtungskammer, wo eine ziemlich hohe Temperatur herrscht und jedenfalls eine Oxydation des Rauchs eintritt, von weisser Farbe, im unterirdischen Canale von grauer und in der Ventilatorkammern von beinahe schwarzer Farbe, durchgängig aber von bedeutendem Silbergehalte. Nach einer Analyse hat der Rauch aus der ersten Verdichtungksammer (vom Gewölbe) folgende Zusammensetzung:

Bleioxyd	66,5
Schwefelsäure	17,0
Arsenige Säure	1,1
Eisenoxyd	3,0
Zinkoxyd	12,0
	99,6

ausserdem in 100 Kilogr.: 28 Gramm Silber.

Rauch aus der Ventilatorkammer von fast schwarzer Farbe:

Blei	55,0
Schwefel	8,9
Schwefelsaures Bleioxyd	13,0
Bleioxyd	3,7
Eisenoxyd	13,0
Zinkoxyd	3,1
Arsenik	1,5
	98,2

und in 100 Kilogr. 55 Gramm Silber.

Zu 2800 bis 3000 Kilogr. Werkblei sind gegen 11720 bis 12000 Kilogr. rohe Erze erforderlich, also ein Bleiausbringen von 25 Proc. Der Bleigehalt der Erze kann aber auf 30 bis 33 Proc. geschätzt werden, weshalb der Verlust beträchtlich erscheint. Hauptsächlich sucht man denselben in dem nicht condensirten Rauche.

c) Freiberger Bleiarbeit. Auf den beiden Freiberger Schmelzhütten, der Muldner und Halsbrückner Hütte, werden jährlich gegen 500000 Ctr.*) Silber-, Blei- und Kupfererze verarbeitet, wovon beinahe die Hälfte Bleierze sind. Man unterscheidet letztere nach ihrem Bleigehalte oder fremdartigen Beimengungen in Bleiische Erze und Glanze. Während der Bleigehalt der ersteren zwischen 15 und 29 Proc. schwankt, geht er bei den Glanzen, welche bei Weitem die Mehrzahl bilden, von 30 Proc. bis zum höchsten Gehalte. Das Blei kommt nur als Bleiglanz darin vor; die fremdartigen Beimengungen bestehen in Schwefelkies, Arsenkies, Zinkblende und erdigen Substanzen, unter denen Quarz, Kalkspath, Braunspath und Schwerspath vorwaltend sind. Der mittlere Durchschnittsgehalt aller Bleierze erreicht kaum 40 Pfd. Blei und 15 Pfdtheil. Silber im Centner. Der andere Theil der Erze zerfällt in Dürrerze, Kupfererze und Zuschlagserze.

Die Dürrerze, in Bezug auf Quantität und Silbergehalt oben anstehend, bestehen bisweilen beinahe blos aus Gangarten, enthalten aber auch sehr häufig mehr oder weniger Schwefelkies (Kiesige Dürrerze) sowie geringe Mengen von Bleiglanz. Ihr Silbergehalt geht von 5 bis zu mehreren hun-

*) 1 Ctr. = 50 Kilogr. = 100 Pfund à 100 Pfundtheile.

dert Pfundtheilen. Von mehr als 10 Pfundtheilen an gelangen sie zur Bleiarbeit, während die von niedrigeren Gehalten bei den Flammofenschmelzungen mit Verwendung finden.

Der Kupfergehalt der eigentlichen Kupfererze, welche übrigens am geringsten vertreten sind, schwankt meist zwischen 1 und 10 Proc., kommt jedoch im Durchschnitt höchstens auf 3 Proc. Ein grosser Theil derselben wird wegen seines höheren Silbergehaltes durch die Bleiarbeit mit zu Gute gemacht, jedoch darf dann der Kupfergehalt 6 Proc. nicht übersteigen.

Die Zuschlagserze endlich stehen bezüglich der Quantität wenig den Dürrerzen nach. Sie werden nur bedingungsweise nach ihrer Verwendbarkeit bei den Hüttenprocessen Seiten der Hütten angenommen und es gehören zu ihnen alle Erze, welche unter 3 Pfdthl. Silber enthalten, sobald sie nicht durch einen entsprechenden Blei- und Kupfergehalt unter die Blei- und Kupfererze gerechnet werden können. Die Hauptbestandtheile dieser Zuschlagserze sind Schwefelkies, Arsenkies, Zinkblende (oft in beträchtlicher Menge), Quarz und Kalkspath, fast durchgängig enthalten sie auch etwas Blei und Kupfer. Sie kommen nicht zur Bleiarbeit, dienen aber zur Darstellung eines für die Bleiarbeit überaus wichtigen Produktes, des Rohsteins.

Die Grösse einer für die Bleiarbeit vorzurichtenden Erzbeschickung besteht in der Regel aus 1500 bis 2000 Ctr., worunter circa 60 Proc. Glanz, circa 20 Proc. bleiische Erze und ebensoviel Dürrerze incl. Kupfererz sich befinden. Der Bleigehalt einer solchen Beschickung schwankt zwischen 34 und 38 Pfund Blei, der Silbergehalt zwischen 15 und 18 Pfundtheilen.

Das Rösten der Bleiarbeitsbeschickungen erfolgt jetzt durchgängig in Doppelröstöfen, während es früher in den Band I. S. 197 und S. 203 beschriebenen und abgebildeten ungarischen und grösseren Röstöfen statt fand. Der untere Heerd eines solchen Doppelröstofens hat eine Länge von 10 Fuss, eine Breite von 5 Fuss 6 Zoll und zwei neben einander liegende Arbeitsöffnungen. Die Decke des Heerdes besteht aus 3 Zoll starken Thonplatten, welche auf 3 Spannbögen aufruhen, deren Widerlager die Längenseiten des Ofens sind. Diese Thonplatten bilden gleichzeitig die Sohle des oberen Heerdes, wel-

cher mit Ausnahme dreier Arbeitsöffnungen, mehrerer Luftzuführungscanäle und einer Oeffnung zum Abziehen der Röstgase von allen Seiten geschlossen, nach Art einer Muffel, hergestellt ist. Die Sohle dieser Muffel hat eine Länge von 13 Fuss und eine Tiefe von 6 Fuss. Die Verbrennungsprodukte der zur Feuerung verwendeten Steinkohlen ziehen vereinigt mit den auf dem untern Heerde sich entwickelnden Röstgasen durch zwei der Feuerbrücke gegenüberliegende, seitlich angebrachte Canäle zunächst in den über der Muffel befindlichen Raum, (welcher zugleich als Flugstaubkanal dient) und von hier durch einen niederwärts geführten Fuchs in einem gleichzeitig als Flugstaubkammer benutzten, längeren unterirdischen Canal nach einer hohen Esse. Die dagegen in der Muffel sich entwickelnden Röstgase ziehen durch einen besonderen Canal ab, um zur Fabrikation von Schwefelsäure benutzt zu werden. Auch dieser Kanal hat eine beträchtliche Länge, damit die entstandene arsenige Säure und die mechanisch mit fortgerissenen Erztheilchen so viel als möglich vorher sich absetzen können.

An der Muldner Hütte befinden sich 24 solcher Oefen in 4 parallel hintereinander stehenden Reihen zu je 6 Oefen. Diese 6 nebeneinander stehenden Oefen communiciren in der Weise mit einander, dass der über den Muffeln befindliche Zug- und Flugstaubcanal sich über alle 6 Oefen gemeinschaftlich hinwegzieht und die Muffeln von einander nur durch 6 Zoll hohe Ziegelscheider getrennt sind. Am Ende jeder Reihe befinden sich dann die erwähnten beiden Füchse, welche die Verbrennungs- und Röstprodukte von sämmtlichen 6 Oefen fortführen. Durch verschiedene, in den Canälen angebrachte eiserne Schieber lässt sich der Zug nach Erforderniss reguliren.

Jeder Ofen hat, wie schon erwähnt, 5 kleine Arbeitsöffnungen, von denen drei für den obern Heerd, an der einen der beiden langen Seiten der Reihe und zwei für den untern Heerd, an der entgegengesetzten Seite sich befinden.

Die Quantität einer Röstpost für die Bleiarbeit beträgt 10 Ctr. Durch zwei Fülllöcher gelangt dieselbe zunächst in die Muffel. Die Post kommt hier nur in dunkle Rothgluth und bleibt vollkommen pulverförmig ohne zu sintern. Nach Verlauf von 4 Stunden wird sie durch einen vor der mittlern

Arbeitsöffnung in der Heerdsohle befindlichen Canal auf den untern Heerd gezogen, um auf demselben ebenfalls in vier Stunden gut geröstet zu werden. Die Post erhält hier eine stärkere Hitze, so dass sich ihr pulverförmiger Zustand verliert und endlich Klümper gebildet werden. Nach beendigter Röstung wird die Post im rothglühenden Zustande durch eine vor der einen Arbeitsthür befindliche Oeffnung, in einen darunter gestossenen eisernen Hund gezogen, und nachdem eine Probe behufs der Bestimmung des Schwefelgehaltes weggenommen worden ist, in eine für jede Reihe besonders hergestellte steinerne Rolle gestürzt, um einstweilen bis zur Verschmelzung aufbewahrt zu bleiben. Die Post muss bis auf 4,5 Proc. Schwefel abgeröstet sein*).

Die Zahl der Arbeiter vor jedem Ofen ist 6, welche zu je zweien achtstündige Schichten verfahren. Der eine Arbeiter röstet die Post in der Muffel vor, während der andere Arbeiter gleichzeitig eine schon vorgeröstete Post im unteren Heerde gut röstet und namentlich auch die Feuerung zu be-

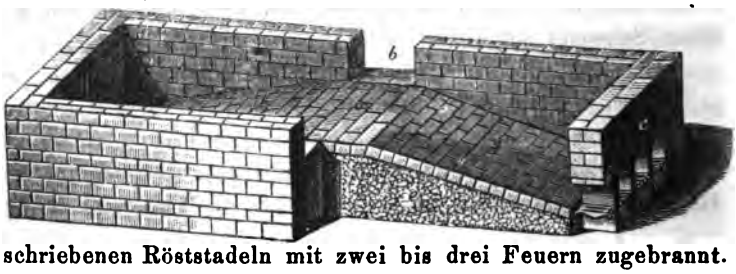
---

*) Diese Schwefelprobe, welche in Plattner's Röstprocessen S. 378 speciell beschrieben ist, wird jetzt folgendermaassen ausgeführt. 1 Gramm des gerösteten Erzes oder Produkts wird mit 2 Gramm reinen, entwässerten kohlensauren Natron und 2 Gramm Salpeter gemengt und in einem eisernen Schälchen unter der Muffel 5—8 Minuten geschmolzen. Die Masse wird nach dem Erkalten mit heissem Wasser aufgeweicht und die Flüssigkeit in ein kleines Becherglas filtrirt, der Rückstand aber mit möglichst wenig Wasser ausgesüsst. Dass Filtrat säuert man mit Salzsäure ziemlich stark an und stellt das Glas so lange auf ein heisses Sandbad, bis sich aus der Flüssigkeit kein salpetrigsaures Gas mehr entwickelt. In dieser so vorbereiteten, möglichst concentrirten und heissen Flüssigkeit wird nun die Schwefelsäure durch eine Lösung von Chlorbarium titrirt, welche in 1 Cubikcent. 0,152 Gramm reines krystallisirtes Chlorbarium aufgelöst enthält, die 0,05 Gramm Schwefelsäure (d. i. 0,02 Gramm Schwefel) ausfällen. Jeder verbrauchte Cubikcent. entspricht sonach bei Anwendung von 1 Gramm geröstetem Erz etc. 5 Proc. Schwefelsäure oder 2 Proc. Schwefel. Aus einer Mohr'schen Burette mit Quetschhahn, welche in 0,2 Cubikcent. eingetheilt ist, wird nun der stets heiss zu erhaltenden Flüssigkeit im Becherglase, die Chlorbariumlösung allmählich zugesetzt, bis keine Trübung durch ausfallenden schwefelsauren Baryt erfolgt. Diese Probe macht auf eine, hierbei auch ganz überflüssige analytische Genauigkeit keinen Anspruch, hat sich aber bei sorgfältiger und richtiger Ausführung durch viele Versuche als praktisch bewährt.

dienen hat. Der Brennmaterialverbrauch stellt sich im Durchschnitt zu 7 Scheffel*) Steinkohlen in 24 Stunden heraus.

Die Zuschläge, mit welchen das geröstete Erz verschmolzen wird, bestehen aus geröstetem Rohstein, Kalk oder Flussspath, Schlacken von derselben Arbeit und bleiischen Produkten. Die Darstellung des Rohsteins soll bei der Verarbeitung der Bleischlacken mitgetheilt werden. Der Rohstein wird in faustgrosse Stücke zerschlagen und entweder gepocht und in den vorhin erwähnten Oefen geröstet, oder in den in Fig. 15 abgebildeten und bereits Bd. 1. Seite 165 be-

Fig. 15.



schriebenen Röststadeln mit zwei bis drei Feuern zugebrannt. Der gut zugebrannte Rohstein hat ein grauschwarzes, knospiges, mattes Ansehen und besteht in der Hauptsache aus Eisenoxydoxydul nebst Bleioxyd, Kupferoxyd und Zinkoxyd. Der Schwefelgehalt beträgt höchstens 1 bis 2 Proc., wovon ein grosser Theil als Schwefelsäure mit den genannten Oxyden verbunden ist. Bei mangelnder kiesiger Beschaffenheit der Bleierze mengt man den gepochten Rohstein unter dieselben und röstet das Gemenge in den Muffelöfen ab. Die Röstzeit dauert dann 1 Stunde länger. Der Kalk wird im gebrannten Zustande angewendet. Nach früheren Versuchen trägt dieser Zuschlag ganz besonders zu einem bessern Werkbleiausbringen, sowie zur Erzeugung bleiärmerer Steine und Schlacken bei. Die bleiischen Produkte bestehen in Heerd und Glätte.

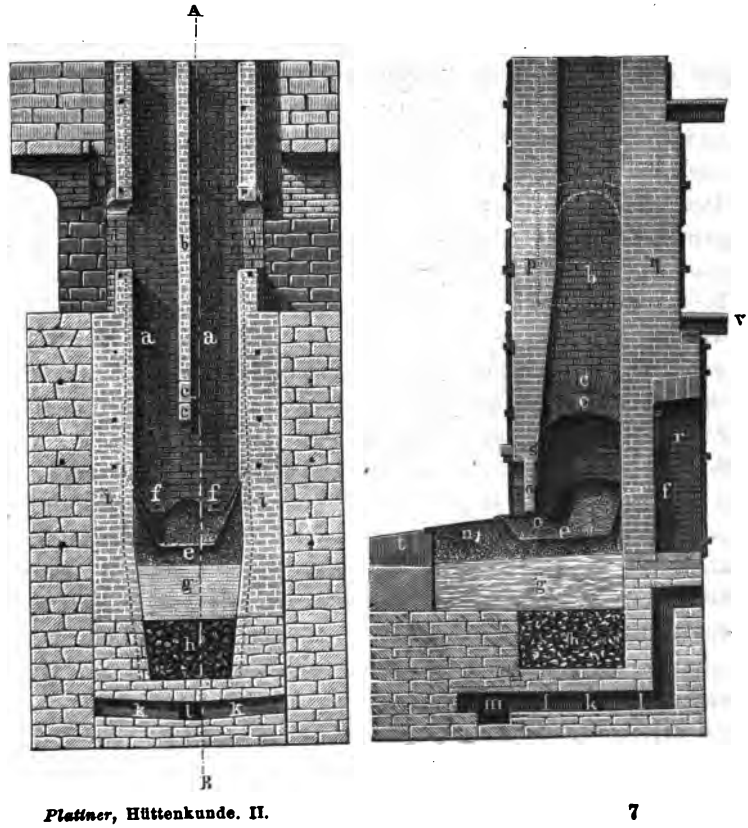
Die Bleiarbeitschicht wird auf den neben der Gicht der Bleiöfen befindlichen Beschickungsböden in der Weise vorgerichtet, dass man zu unterst den zugebrannten Rohstein ausbreitet, darauf das geröstete Bleierz, auf dieses die von

*) 1 Schffl. = 7900 Cub. Zoll. 1 Fuss = 0,28319 Met. = 12 Zoll. 1 Schffl. Steinkohle (Schieferkohle) wiegt durchschnittlich 185 Pfd.

der Röstung ausgeschlossen bleibenden silberreicheren Dürrerze und auf das Erz endlich den Kalk oder Flussspath und die bei derselben Arbeit erzeugten Schlacken stürzt. Der Rohsteinzuschlag schwankt im Allgemeinen zwischen 30 und 50 Proc. vom Gewicht des Erzes. Eine in dieser Weise für einen Ofen vorgerichtete Schicht besteht in der Regel aus 60 Ctr. Erz, 20 Ctr. Rohstein, $2\frac{1}{2}$ Ctr. Flussspath oder Kalk. Hinsichtlich der Schlacken rechnet man immer $1\frac{1}{4}$ bis $1\frac{1}{2}$ Ctr. auf 1 Ctr. Erz.

Das Brennmaterial bei den Schachtofenschmelzungen auf den Freiberger Hütten ist nur Cokes, von sehr dichter aber auch ziemlich aschenreicher Beschaffenheit, von den Steinkohlenwerken im Plauen'schen Grunde bei Dresden.

Fig. 16 a. Fig. 16 b.



Das Verschmelzen der Bleiarbeitsbeschickungen erfolgt in Sumpföfen und zwar in den von Wellner angegebenen sogenannten Doppelöfen, deren Construction Fig 16 a u. b in zwei vertikalen, rechtwinklich gegen einander liegenden Durchschnitten und zwar (b) nach *A B* in (a) zeigt. Das Baumaterial für diese Oefen ist in der Hauptsache Gneis, und nur diejenigen Theile, welche einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt sind und von Zeit zu Zeit erneuert werden müssen, werden von feuerfesten Ziegeln hergestellt.

Jeder Ofen steht auf einem System von Anzüchten *k*, *l*, *m*. Auf diese kommt eine Schlackensohle *h*, darüber eine Lehmsohle *g* und endlich beim Zumachen des Ofens eine Gestübbesohle (3 Gewichtstheile Lehm und 2 Gewichtstheile Cokespulver) mit der Spur *e* und dem Vorheerde *n*, an welchem sich zur Seite die Schlackentrifft *t* anschliesst. Die Spur reicht nicht ganz bis zur Brandmauer, sondern wird von dieser durch einen, unten 6 Zoll starken Gestübbeanschlag, den Nasenstuhl, getrennt, welcher sich nach oben so abflächt, dass unmittelbar unter der Form das Gestübbe nur noch dünn anliegt; auch die beiden Ulmen *i* sind mit diesem Anschlag versehen. Der Ofen hat zwei in einer Höhe wenig nach vorn geneigt liegende Formen *f f*, welche so gegen einander gerichtet sind, dass zwei durch ihre Mitte gezogene Linien ausserhalb der Brustmauer *o*, in 4 Zoll Entfernung von derselben, einander treffen. *r* Formgewölbe, *s* eine der Oeffnungen in der Stirnwand, um bei unregelmässigem Schmelzgange in das Innere des Ofens mit Bohrern gelangen zu können, *v* Beschickungsboden. Zwei Ellen über den Formen sind zwei Gewölbe *e e* von feuerfesten Steinen von der Stirnwand *p* bis zur Brandmauer *q* gespannt, auf welchen eine 6 Zoll starke Ziegelmauer *b*, der Schachtscheider, aufgemauert ist. Der Ofenschacht wird hierdurch in zwei gleiche Abtheilungen *a a* getheilt, wovon beim Aufgeben jede für sich mit Brennmaterial und Beschickung durch die Oeffnung *d* besetzt wird. Da zuweilen ein Wegschmelzen des unteren Gewölbes vorkommt, so ist zur Haltbarkeit des Scheiders das zweite, nach Befinden wohl auch ein drittes Gewölbe vorhanden.

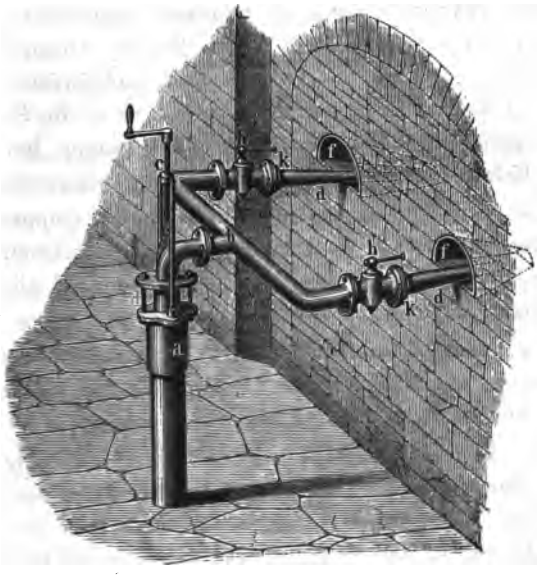
Die hauptsächlichsten Dimensionen dieser Doppelöfen sind folgende: Höhe des Schachtes von Form bis Gicht 14 Fuss,

Tiefe der Spur unter der Form 18 Zoll, Breite des Schachtes in der Formhöhe an der Brandmauer 6 Fuss, an der Brustwand 4 Fuss, Tiefe des Schachtes in derselben Höhe 4 Fuss 3 Zoll, Breite jeder Schachtabtheilung an der Gicht und zwar an der Brandmauer 2 Fuss 7 Zoll, an der Stirnwand 2 Fuss, Tiefe 3 Fuss. Beide Formmündungen sind 2 Fuss 6 Zoll von einander entfernt. Die innere Seite der Stirnwand weicht, wie aus der Figur zu ersehen, um 12 bis 15 Zoll von der senkrechten Richtung ab; die Brandmauer hat in der Formgegend eine geringe concave Ausschweifung.

Eigentliche Flugstaubkammern haben die Freiberger Schachtöfen nicht, an der Muldner Hütte befinden sich aber 6 Doppelöfen, bei denen die abziehenden Dämpfe durch eine 80 Fuss hohe Esse mit zwei Abtheilungen, wovon eine für je 3 Oefen, ins Freie geführt werden; in dem bei dieser Zusammenstellung erforderlichen, über die Gicht der Oefen sich hinziehenden Zugkanale, setzt sich ein grosser Theil der mit fortgerissenen Beschickungstheile ab.

Den nöthigen Wind erhalten die Schachtöfen durch Cy-

Fig. 17.



lindergebläse; die Vorrichtung, durch welche die (kalte) Gebläseluft in den Ofen geführt wird, ist aus Fig. 17 zu ersehen, wegen deren Beschreibung auf Band I. S. 270 verwiesen wird.

Das Schmelzen erfolgt mit Nase und dunkler Gicht. Die Art und Weise des Aufgebens betreffend, so kommt die Schicht immer in die Brandmauerwinkel, das Brennmaterial dagegen an die Stirnwand. Das Verhältniss der Schichtmasse zum Cokes beim Besetzen des Ofens richtet sich hauptsächlich nach der Beschaffenheit der Nase. Ist diese zu lang, so setzt man auf je zwei Tröge Schicht, einen Korb (Schienfass) Cokes. 1 Trog Schicht wiegt durchschnittlich 57 Pfd. und 1 Korb Cokes 19 bis 22 Pfd. Hat die Nase die normale Länge von 4 bis 6 Zoll, so setzt man abwechselnd 4 und 2 Tröge Schicht und zwischen inne 1 Korb Cokes. Ist die Nase dagegen zu kurz so setzt man öfter zweimal 4 Tröge Schicht und zwischen inne 1 Schienfass Cokes und beginnt das Aufgeben damit, dass man voran einige Tröge Schicht setzt.

Für gewöhnlich und namentlich wenn in der Beschickung reiche Dürrerze vorhanden sind, giebt man bleiische Vorschläge. Jeder Ofen bekommt zu dem Ende auf 24 Stunden ein bestimmtes Quantum bleiische Produkte zugetheilt und zwar entweder 3 Ctr. Glätte oder 4 Ctr. Heerd. Diese Vorschläge werden aber nicht unter die einzelnen Schichtsätze vertheilt, sondern jedesmal kurz vor dem Abstechen in die Brandmauerwinkel gebracht. Bei ärmeren Beschickungen hat man mit gutem Erfolg diese bleiischen Vorschläge weggelassen.

Das tägliche Durchsetzquantum eines Doppelofens beträgt durchschnittlich 60 Ctr. Erz, 20 Ctr. Rohstein und 90 bis 100 Ctr. Schlacken von derselben Arbeit bei einem Brennmaterialaufgang von 24 bis 27 Ctr. Cokes.

Vor jedem Bleiofen sind drei Arbeiter beschäftigt, ein Schmelzer, ein Hilfsarbeiter (Aufträger) und ein Schlackenläufer, welche zwölfstündige Schichten machen.

Das Abstechen erfolgt bei einem normalen Ofengange in 24 Stunden viermal. Das Verstopfen des Stichlochs geschieht mit einem Lehmpfropf. Vom Stein lässt man stets eine geringe Menge in der Spur zurück, um die Bildung von An-

sätzen zu vermeiden. Die beim Stechen erhaltenen Produkte sind Werkblei, Bleistein und nicht selten Speise.

Vom Werkblei fallen durchschnittlich bei jedem Stich 4 Ctr., mit einem Gehalte von 50 bis 60 Pfdth. Silber pro Centner. Durchschnittsproben von einer grösseren Menge eingeschmolzenen Werkbleies der Muldner und Halsbrückner Hütte, hatten nach Th. Richter folgende Zusammensetzung:

	Muld. Hütte.	Halsbr. Hütte.
Blei	97,56	96,69
Silber	0,45	0,53
Kupfer	0,59	0,20
Eisen	0,07	0,06
Arsen	1,52	1,30
Antimon		0,71
	100,19	99,49

Das Werkblei wird bei beiden Hütten in einem besonderen Flammofen raffinirt, hierauf durch Pattinsoniren auf circa den doppelten Silbergehalt gebracht und dann abgetrieben. Eine Probe raffinirtes Werkblei von der Muldner Hütte enthielt nach Richter: Blei 98,46, Silber 0,64, Kupfer 0,22, Eisen 0,05, Arsen 0,14, Antimon 0,3.

Vom Bleistein fallen bei jedem Stich durchschnittlich 2 Ctr., welche nach dem Erstarren in einer Scheibe von dem noch flüssigen Werkblei abgehoben werden. Er enthält durchschnittlich 20 Pfundth. Silber, 20 Pfd. Blei und 10 Pfd. Kupfer. Analysen des Bleisteins haben folgende Zusammensetzung dieses Produktes ergeben:

	S	Pb	Fe	Cu	Ni	Zn	Ag	As	Sb	C
1)	21,314	20,250	27,051	27,614	1,010	0,231,	0,117	0,650	1,005	—
2)	19,852	23,288	36,017	15,277	2,329	0,136	0,121	1,248	0,849	—
3)	22,847	21,816	37,202	12,944	0,544	1,439	0,099	0,731	0,718	—
4)	17,55	31,10	37,47	4,81	1,96 incl. Co.	2,75	0,14	1,28	1,00	1,2

Nr. 1. Veränderter Bleistein von der Bleiarbeit mit Erzrohstein nach Plattner. Nr. 2. Eben solcher von der mit Schlackenrohstein, beide von der Muldner Hütte, nach Demselben. Nr. 3. Veränderter Bleistein von der gewöhnlichen Bleiarbeit an der Halsbrückner Hütte, nach Demselben. Nr. 4. Unveränderter Bleistein vom Verschmelzen nickel-

und kobalthaltiger Erze an der Halsbrückner Hütte, nach Dems. Der Stein zerfiel allmählig an der Luft, verlor jedoch diese Eigenschaft nach dem Umschmelzen. Vermuthlich ist der Kohlenstoff in chemischer Verbindung mit dem Eisen gewesen. Nach Plattner sind diese Steine = $(\dot{F}e, \dot{P}b, \dot{C}u)^n \dot{F}e$, verbunden mit mehr oder weniger $\dot{C}o$, $\dot{N}i$, $\dot{Z}n$, $\ddot{S}b$, $\dot{A}g$, öfters auch gemengt mit $(Fe, Ni, Co)^4$ As. Nach Rammelsberg lässt sich die Verbindung von Schwefelblei und Schwefeleisen in Nr. 1 als $\dot{P}b + \dot{F}e\ \dot{F}e^2$ oder $\dot{P}b + \dot{F}e^4\ \dot{F}e^3$, die in Nr. 2 als $\dot{P}b + 3\dot{F}e$ oder $\dot{P}b + \dot{F}e^2\ \dot{F}e^5$, in Nr. 5 aber als $\dot{P}b + \dot{F}e^3\ \dot{F}e$ oder $\dot{P}b + \dot{F}e^7\ \dot{F}e^2$ darstellen.

Sehr häufig scheidet sich in Folge eines Arsen- und geringen Nickel- und Kobaltgehaltes der Beschickung Speise aus, als eine dünne Scheibe zwischen Bleistein und Werkblei, mit welchem ersteren sie abgehoben wird. Sie ist von gelblich weisser Farbe, grossblättrig, krystallinisch und sehr spröde. Ihr Hauptbestandtheil ist Arseneisen mit mehr oder weniger Arsennickel und Arsenkobalt, gemengt mit Schwefelmetallen von Eisen, Kupfer, Blei, Zink. Sie lässt sich durch Abschlagen leicht und völlig vom Stein trennen, wird angesammelt, geröstet und mit bleiischen Vorschlägen zur Gewinnung ihres Silbergehaltes verschmolzen, wobei eine nickel- und kobaltreichere Speise, Bleistein und Werkblei erzeugt werden. Die beiden letzteren gehen zur Bleisteinarbeit zurück, während die Speise auf Nickel und Kobalt weiter verarbeitet wird.

Von 100 Ctrn. der gesammten Beschickungsmasse bei der Bleiarbeit werden ungefähr 73 Ctr. Bleischlacken erzeugt, welche noch 5 bis 6 Pfund Blei und etwa 2 Pfundtheile Silber im Centner enthalten. Die Freiberger Bleischlacken haben eine beinahe eisenschwarze Farbe, schwach metallischen Glanz und gehören zu den sogenannten frischen Schlacken. Ihr specifisches Gewicht variirt nach früheren Untersuchungen zwischen 3,8 und 4,1, ihre Zusammensetzung aber ergeben folgende Analysen:

	$\bar{S}i$	$\bar{A}l$	$\dot{F}e$	$\dot{M}n$	$\dot{C}a$	$\dot{B}a$	$\dot{M}g$	$\dot{P}b$	$\dot{Z}n$	$\dot{C}u$	S	$\bar{S}$
1)	28,5	5,4	46,1	—	8,3	1,0	Sp.	4,1	3,1	Sp.	1,0	2,43
2)	30,50	5,10	55,74	2,20	—	—	—	4,0	0,85	—	—	—
3)	35,16	1,06	38,25	—	5,96 incl. w. $\dot{M}g$.	—	—	7,11	8,06	0,73	3,30 incl. etw. $\bar{C}ks$.	—
4)	43,26	3,20	33,15	—	5,41	— incl. etw. $\dot{M}n$.	0,71	5,64	7,83	0,61	0,32	—
5)	28,14	5,78	37,23	—	7,68	$\dot{B}a$ 3,87 incl. etw. $\dot{M}n$.	0,63	7,35	7,60	0,50	2,47	—
6)	27,05	6,85	41,21	—	8,84	— incl. etw. $\dot{M}n$.	0,90	3,90	8,62	1,00	3,53	—

Nr. 1. Nach Lampadius. Nr. 2. Nach Kersten. Nr. 3 und 4. Von der Muldner Hütte nach Plattner, bei ungewöhnlich strengem Ofengange gefallen. Nr. 5. Durchschnittsprobe von einer grösseren Menge Bleischlacken der Halsbrückner Hütte, nach Richter. Nr. 6. Durchschnittsprobe von einer grösseren Menge Bleischlacken der Muldner Hütte, nach Demselben.

Die Freiberger Bleischlacken sind theils Singulosilikate, theils Gemenge derselben mit Bisilikaten, nach Plattner von folgender allgemeiner Zusammensetzung: $m\,(\dot{F}e, \dot{C}a, \dot{M}g, \dot{P}b, \dot{M}n)^3 + \bar{A}l\,\bar{S}i$, öfters mit mehr oder weniger $(\dot{F}e, \dot{C}a, \text{etc.})^3\,\bar{S}i^2$ verbunden und gewöhnlich auch geringe Mengen von $\dot{Z}n$, $\dot{C}u$ und Schwefelmetallen enthaltend. Sie sind übrigens selten ganz frei von Steintheilen. Das Zink mag z. Th. als Zinkoxyd, z. Th. auch als Schwefelzink vorhanden sein, ebenso ist ohne Zweifel ein Theil der Kalkerde als Schwefelcalcium darin.

Zur Gewinnung ihres Silber- und Bleigehaltes werden sie in Flammöfen mit rohen und gerösteten Zuschlagserzen verschmolzen, welche Arbeit später beschrieben werden soll.

Die Dauer einer Bleiarbeitscampagne beträgt durchschnittlich 10 Wochen. Den Schluss derselben bildet das Umschmelzen oder Verändern des während der Campagne erhalten Bleisteins. Man bezweckt damit hauptsächlich eine Verminderung des Silber- und Bleigehaltes dieses Steins. Die Beschickung zu dieser Arbeit besteht in den vorher gepochten

und gerösteten Bleistein, in Schlacken von derselben Arbeit und in dem Bleiarbeitsgeschur. Ein bestimmtes Verhältniss findet bei Bildung der Schicht nicht statt. In der Regel nimmt man 20 Ctr. gerösteten Bleistein mit 80 Ctr. Schlacken derselben Arbeit. Die bleiischen Vorschlagsprodukte fallen hier weg. Die Arbeit geht übrigens sehr rasch, es erfolgen in 24 Stunden 7 bis 9 Abstiche. Die Produkte sind Werkblei, Bleistein und Veränderungsschlacke. Das Werkblei kommt zu den von der Bleiarbeit, die Schlacke aber zu den Bleischlacken. Der veränderte Stein wird der Bleisteinarbeit übergeben.

Es wird zu dem Ende gepocht und in Oefen geröstet. Die Verschmelzung erfolgt in den bereits beschriebenen Doppelöfen, deren Zustellung hierbei mit sehr wenig Abweichung dieselbe ist, wie bei der Bleiarbeit. Die Formen liegen nämlich völlig horizontal, der Nasenstuhl ist etwas weniger stark und endlich befindet sich die Spur, welche auch etwas weniger Fall hat, 22 Zoll tief unter den Formen.

Der geröstete Bleistein wird mit Schlacken von derselben Arbeit und mit Flussspath, sowie zur Erzielung eines etwas saigeren Ofenganges mit veränderten Glättfrischlacken verschmolzen. In 24 Stunden können 110 Ctr. gerösteter Bleistein durchgesetzt werden. Auf dieses Quantum giebt man etwa 10 bis 15 Ctr. Schlacken von derselben Arbeit, 20 Ctr. veränderte Glättfrischschlacke und 3 Ctr. Flussspath. Die bleiischen Vorschläge hat man mit gutem Erfolge gegenwärtig ganz wegzulassen versucht.

Die Dauer einer Schmelzcampagne ist 12 bis 14 Wochen. Der Brennmaterialaufgang in 24 Stunden beträgt 35 Schffl. Cokes. Ausgebracht werden in derselben Zeit 18 bis 20 Ctr. Werkblei, welches etwas kupferig ist und etwa 75 Pfdth. Silber im Centner enthält und 30 Ctr. Kupferstein mit durchschnittlich 30 Proc. Kupfer und 18 Pfdth. Silber.

Nr. 1. Analyse eines solchen Kupfersteins von der Halsbrückner Hütte nach Ihle; 2. von der Antonshütte nach Kersten; 3. ebendaher, nach Demselben, auf Zusatz von $3^1/_8$ Procent Eisen zum gerösteten Bleistein gefallen. Bei beiden Steinen metallisches Kupfer in Blasenräumen bemerkbar.

	S	Pb	Fe	Cu	Ag	Ni Zn Sb	As
1)	21,00	24,8	15,2	36,2	0,16 Zn u. Ag.	2,64 incl. Verl.	—
2)	11,20	9,8	44,0	27,8	1,7	4,4 — —	1,1
3)	9,10	7,1	40,1	33,2	1,1	8,2 — —	1,1

Der Kupferstein wird geröstet, gespurt und concentrirt, um entweder mittelst Schwefelsäure auf Vitriol verarbeitet oder durch die Augustin'sche Entsilberungsmethode entsilbert und auf Rohkupfer verschmolzen zu werden.

Die Bleisteinschlacken werden in derselben Weise wie die Bleischlacken in Flammöfen mit Zuschlagserzen auf Rohstein verschmolzen. Von Brooks ist eine Freiberger Bleisteinschlacke analysirt und folgendermassen zusammengesetzt gefunden worden:

$\dot{Si}$	$\dot{Fe}$	$\dot{Ca}$	$\dot{Mg}$	$\dot{Pb}$	$\ddot{Al}$ $\dot{S}$	
28,05	61,08	3,02	0,85	2,67 m. Sp. v. Cu.	4,33	incl. Verlust.

Die Zusammensetzung entspricht einem Singulosilikate.

Einen wichtigen Schmelzprozess bei den Freiberger Hütten bildet das Verschmelzen der Bleischlacken oder die Bleischlackenarbeit. Dieser Prozess, durch welchen die Bleiarbeit eigentlich erst ihren vollkommenen Abschluss erhält, da die in den Schlacken von dieser Arbeit zurückbleibenden nutzbaren Metalle ziemlich vollständig auf diese Weise wieder gewonnen werden, besteht in einer Verschmelzung sämmtlicher bei der Bleiarbeit erzeugten Schlacken mit gerösteten und rohen Zuschlagserzen in Flammöfen und ist gewissermassen an die Stelle der früheren Roharbeit*) getreten. Die Erze, welche bei dieser Arbeit Verwendung finden, sind die Seite 93 erwähnten Zuschlagserze, sowie die Dürrerze von geringem Silbergehalte. Dürfte es kaum möglich sein, diese Erze in so bedeutenden Quantitäten, wie dieselben zur Anlieferung gelangen, bei den Hütten vortheilhaft für sich zu verwerthen, so bieten die Bleischlacken bei ihrer basischen Beschaffenheit das willkommenste Mittel zur Verschmelzung dieser

*) S. Winkler's Beschreibung der Freiberger Hüttenprozesse. Freiberg 1857. S. 42.

häufig sehr quarzigen Erze dar, das ausgebrachte Product aber, der Rohstein, bildet wiederum den wichtigsten Zuschlag bei der Bleiarbeit.

Früher schloss sich unmittelbar nach Beendigung einer Bleiarbeitscampagne an die Erzarbeit in einem und demselben Ofen die sogenannte Veränderung der Schlacken — eine ebenfalls zur Verminderung der Metallgehalte derselben dienende Umschmelzung — an. Dies ist durch die separate Verschmelzung der Bleischlacken gänzlich weggefallen und es kann die Zeit, welche am Schlusse einer Campagne für die Schlackenveränderung erübrigt werden musste, zur Verarbeitung eines grösseren Erzquantums vortheilhaft benutzt werden. Auch liegt ein nicht geringer Gewinn für den Bleiarbeitsprozess bei constanter Verarbeitung der dabei erzeugten Schlacken noch darin, dass der Schmelzeffect durch einen lebhaftern Betrieb dieser Arbeit sich bedeutend steigern lässt, ohne dass, wenn auch in Folge dessen die Metallgehalte der Schlacken sich in Etwas erhöhen sollten, das Metallausbringen gefährdet wird, indem die der Erzarbeit sofort folgende Umschmelzung der Schlacken im Flammofen gegen Verluste hier sicher stellt.

Die Röstung eines Theils der zur Bleischlackenarbeit kommenden Erze geschieht deshalb, um sowohl einem zu hohen Steinfall und damit zusammenhängenden geringeren Metallgehalt des ausgebrachten Rohsteins zu begegnen, als auch einem zu strengen und unreinen Schmelzgange vorzubeugen, der in Folge des hohen Zinkblendegehaltes der Zuschlagserze eintreten würde.

Die aus Zuschlagserzen und kiesigen Dürrerzen bestehende Beschickung (kiesarme Dürrerze bleiben von der Röstung ausgeschlossen) wird entweder in den Seite 93 beschriebenen Muffelöfen oder in den in Fig. 18 a und b abgebildeten und bereits Bd. I. S. 203 u. f. beschriebenen sogenannten englischen Röstöfen, welche entweder mit einer a. a. O. mitgetheilten Gasfeuerung oder mit einer gewöhnlichen Rostfeuerung versehen sind, geröstet. Der Röstheerd *k* hat von der Feuerbrücke *i* bis an die Stelle *l* (Fig. 18 b), wo sich eine vermauerte Thür befindet, durch die man nöthigenfalls zum Fuchse gelangen kann, eine Länge von 16 Fuss und von den Arbeitsthüren *m m* bis zu den gegenüberstehenden *n n* eine Breite

Fig. 18 a.

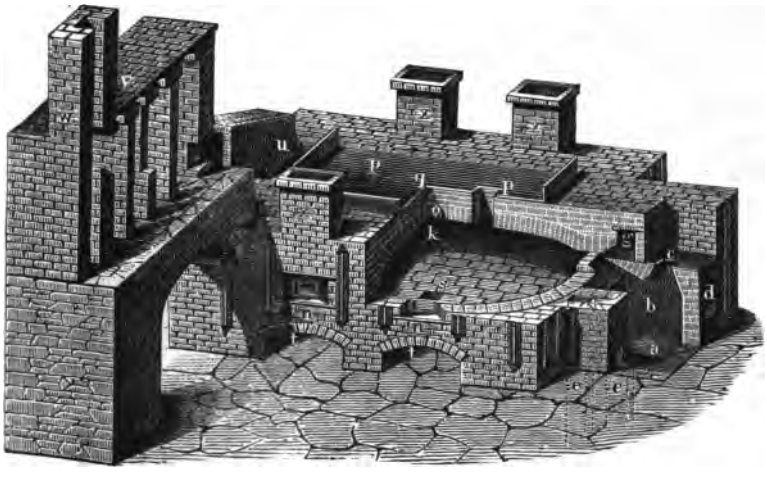
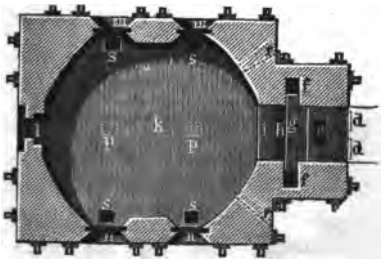


Fig. 18 b.

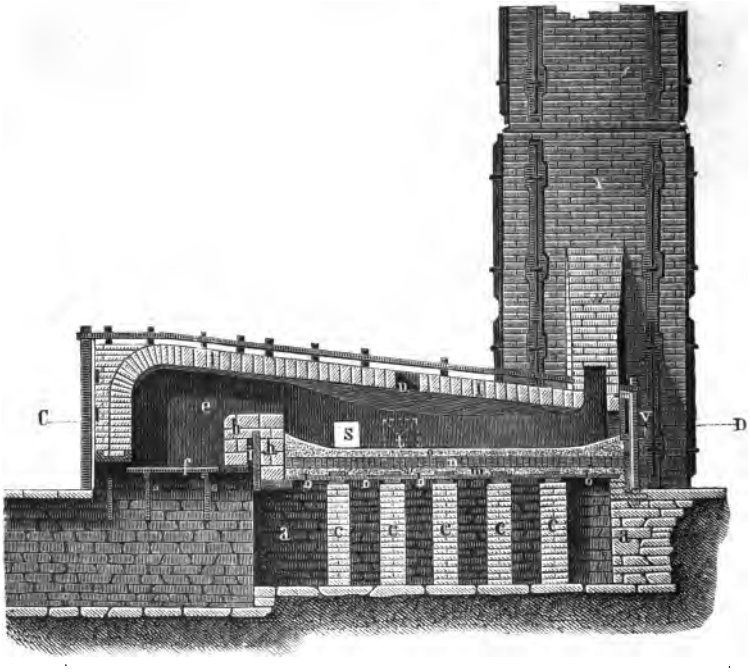


von 14 Fuss, in der Mitte aber von 13 Fuss. Jede der vier Arbeitsthüren ist 13 Zoll breit und 9 Zoll hoch. Das über den Heerd gespannte Gewölbe hat in der Mitte 1 Fuss 8 Zoll und an den Seiten 1 Fuss Abstand vom Heerde. Die Stärke einer Röstpost beträgt 30 Ctr. Die Dauer der Röstzeit 8 Stunden. Der Brennmaterialaufgang in 24 Stunden ist durchschnittlich 18 Ctr. Steinkohlen oder bei Gasfeuerung circa 10 Ctr. Steinkohlen und 9 Ctr. Cynder. Während dieser Zeit sind 6 Arbeiter vor dem Ofen beschäftigt, welche zu je zweien achtstündige Schichten verfahren.

Von dem aus den Oefen gezogenen Erz wird eine Probe zur Bestimmung des Schwefelgehaltes (s. Anm. zu S. 95) weggenommen. Die Probe darf höchstens 4,5 Proc. Schwefel ergeben.

Die Verschmelzung der gerösteten Beschickung unter Zusatz von derselben Menge ungerösteten Zuschlagserzes, sowie der Bleischlacken, erfolgt gewöhnlich in Flammöfen und zwar von der in Fig. 19 a und b abgebildeten, bereits Bd. I. Seite 205 u. f. beschriebenen Construction. Der Rost dieser Oefen hat 2 Ellen im Quadrat, er besteht aus 13-zweielligen Roststäben von 2 Quadratzoll Querschnitt, der darunter befindliche Aschenfall ist 2 Ellen 18 Zoll hoch. Das Schürloch, welches

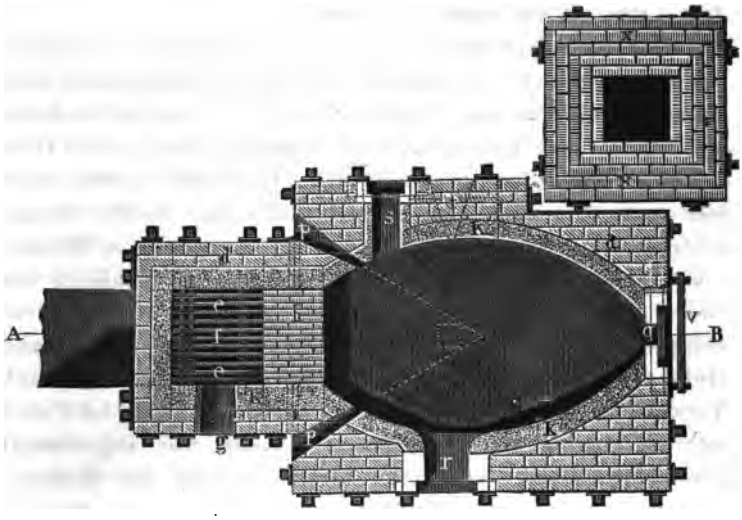
Fig. 19 a.



sich von Aussen nach Innen zu etwas verengt, ist aussen 16 Zoll, innen 14 Zoll breit, sowie aussen 18 Zoll und innen 14 Zoll hoch, übrigens aber mit schwachen Eisenplatten ausgelegt. Die ganze Länge der Feuerbrücke beträgt 1 Elle 6 Zoll, ihre Breite 2 Ellen, ihre Höhe über dem Heerd 12 Zoll und über dem Rost 1 Elle 4 Zoll.

Die Länge des Heerdes von der Feuerbrücke bis zur innern Mündung der Arbeitsöffnung ist 6 Ellen 12 Zoll. Die grösste Breite, d. i. von der Stichöffnung bei *t* bis zur ent-

Fig. 19 b.


A
B
V
K
K
K

Höhe von 30 Ellen, der Querschnitt ist quadratisch mit 28 Zoll lichter Weite unten wie oben.

Vor derjenigen Seite des Ofens, in welcher die Arbeitsöffnung angebracht ist, befindet sich an der Hüttensohle eine starke Lage groben angefeuchteten Sandes, in welcher mehrere halbkugelförmige Vertiefungen zur Aufnahme der aus den Ofen gezogenen Schlacken gegraben sind. Gewöhnlich stehen auch hier mehrere eiserne, aus 2 rechtwinklichen Theilen zusammengesetzte, oben offene Formen, deren Boden die Hüttensohle bildet, in welche ein Theil der flüssigen Schlacke zur Anfertigung von Schlackensteinen geleitet wird. Diese Schlackensteine haben eine Länge von 2 Fuss, Breite und Höhe von 12 Zoll und finden bei den Hüttenwerken vielfach Verwendung bei Mauerungen. Vor der Stichöffnung bei *t* sind mehrere länglich viereckige eiserne Pfannen von abgestumpft pyramidaler Form aufgestellt, in welche man den Rohstein absticht.

Die Beschickung wird in einzelnen Sätzen jedem Ofen vorgelaufen und kommt in einen über dem Gewölbe des Ofens an Balken hängenden und verschiebbaren eisernen Trichter. Ein Satz ist regelmässig zusammengesetzt aus 20 Ctr. Bleischlacken, 5 Ctr. rohen und 5 Ctr. gerösteten Zuschlagserz. Statt des gerösteten Erzes dient wohl auch in Haufen zugebrannter Stuffkies oder Kiesabbrände aus der Schwefelsäurefabrik. Das Gewicht eines Satzes ist daher 30 Ctr. Zu unterst in den Trichter schüttet man die Schlacke und darauf das Erz. Bei Mangel an Quarz in letzterem ist man genöthigt jedem Satz noch 1 bis 2 Ctr. davon zuzuschlagen.

Das Verfahren beim Verschmelzen eines Satzes ist folgendes: Nachdem die Beschickung durch die im Ofengewölbe angebrachte Füllöffnung *u* auf den Heerd gelassen worden ist, wird sie mit einer Krücke breit gezogen, so dass die grösste Menge in die Nähe der Feuerbrücke zu liegen kommt, um ein Durchschmelzen derselben möglichst zu verhüten. Man schliesst hierauf das Arbeitsthor und beseitigt alle etwa offen bleibenden Fugen durch Zuwerfen mit feuchtem Sand, räumt und bricht den Rost auf und füllt den Feuerungsraum mit Brennmaterial an, um die zum Einschmelzen des Satzes erforderliche Hitze zu erlangen. Durch das Schürloch darf nur wenig

Luft treten, es wird daher fast ganz mit klaren Kohlen zugeworfen. Das Rosträumen und Einfeuern muss alle halbe Stunden wiederholt werden. Nach Verlauf von $2^1/_2$ Stunden ist der Satz eingeschmolzen, wenn die Feuerung richtig geführt wurde, und man rührt jetzt mit der Krücke die Masse sorgfältig durch, um das Auflegen von ungeschmolzenen Beschickungstheilen auf dem Heerde zu vermeiden. Man schliesst die Arbeitsöffnung wieder, feuert nochmals stark und setzt den Satz etwa noch während einer Viertelstunde einer starken Schmelzhitze aus. Nach dieser Zeit wird die Schlacke mittelst einer Krücke durch die Arbeitsöffnung herausgezogen; sie läuft zunächst in die vor der Arbeitsöffnung vorgerichteten Vertiefungen in Sand und dann in die erwähnten eisernen Formen. Damit die Schlacken sich möglichst vollkommen vom Heerde entfernen lassen, lässt man einen kleinen Theil des neuen Satzes auf den Heerd, wodurch die Schlacken mehr gehoben und nach der Arbeitsöffnung zu gedrängt werden, wodurch sie dann vollständiger abgezogen werden können.

Nach Beendigung des Schlackenziehens wird der übrige Theil des neuen Satzes auf den Heerd gelassen und mit dem Verschmelzen desselben in der nämlichen Weise verfahren. Nach je 3 Sätzen erfolgt in der Regel das Abstechen des Rohsteins in die vor der Stichöffnung angebrachten eisernen Pfannen. In 24 Stunden werden zwei bis drei Stiche gemacht. Nachdem der Rohstein in den Pfannen erkaltet, wird er herausgehoben, zerschlagen und entweder in Stadeln zugebrannt oder in Oefen geröstet. Der Verschluss der Stichöffnung erfolgt mittelst Lehmpfropfes. Nach jedem Stich nimmt man das Ausbessern (Austhonen) der Feuerbrücke und des Heerdes vor. Man schlägt zu dem Ende eine stark angefeuchtete Masse, bestehend aus 5 Theilen feingepochten feuerfesten Thon und 2 Theilen gebrannten und gröblich gepochten Quarz ringsum an der Feuerbrücke und an den Heerdwänden an, um ein stärkeres Angreifen dieser Theile durch die Schlacke im Verlauf der Schmelzung zu verhüten.

Der Aufgang an Brennmaterial in 24 Stunden beträgt durchschnittlich 60 Scheffel oder etwa 114 Ctr. Schieferkohle.

Die Dauer eines Ofengewölbes kann im günstigsten Falle

zu $1^1/_2$ bis 2 Jahren angenommen werden. Eine Schmelzcampagne aber währt so lange, als der Heerd hält, was im Durchschnitt 1 Jahr lang der Fall ist.

Der Steinfall in 24 Stunden beläuft sich im Durchschnitt auf 40 Ctr. Eine Pfanne Stein wiegt ohngefähr $4^1/_2$ Ctr. Der Silbergehalt des Steins beträgt pro Ctr. 15 bis 20 Pfundtheile, der Bleigehalt 8 bis 10 Pfund, der Kupfergehalt 4 bis 5 Pfd. Der Stein hat meist einen körnig blättrigen, schwarzen, schwach glänzenden Bruch und zeigt nach dem Erkalten beim Zerschlagen eine gewisse Festigkeit. Diese Eigenschaften erhält er hauptsächlich durch einen mitunter sehr beträchtlichen Gehalt von Schwefelzink, der sich häufig sogar durch sichtbare Partien Zinkblende sofort zu erkennen giebt und durch Einmengungen von Eisenoxydoxydul, welches sich nicht selten mit bewaffnetem Auge in Höhlungen als schwarze glänzende octaëdrische Kryställchen wahrnehmen lässt. Häufig bemerkt man auch Schlackentheile im Stein, welchen jedenfalls der bei den Analysen desselben fast stets angetroffene Kieselerdegehalt zuzuschreiben ist.

Die Untersuchung mehrerer Flammofenrohsteine hat folgende Zusammensetzung derselben ergeben:

	S	Pb	Fe	Cu	Zk	As Sb	Si	O incl. V.
1)	23,43	7,35	53,81	3,87	7,65	0,84	2,11	—
2)	21,81	5,69	51,35	11,33	2,14 incl. Sp. von Co. u. Mn.	0,73	Sp.	6,95
3)	24,00	17,42	41,30	9,18	1,28	0,27	1,56 Nam. Sp v. K.	0,50 4,49

Nr. 1. Stein von gutem Ofengange nach Richter. Nr. 2. Stein vom Verschmelzen der Bleisteinschlacken nach Demselben. Von tombackbrauner Farbe und beim Zerschlagen vielfach schwarze glänzende Flächen zeigend. Nr. 3 nach Reich. Diese Steine können in der Hauptsache als Verbindungen von $\dot{Fe}$ mit mehr oder weniger $\dot{Fe}$ betrachtet werden, in Verbindung mit $\dot{Pb}$, $\dot{Cu}$, $\dot{Zn}$, $\dot{Ag}$, zu denen sich zuweilen noch $(Fe, Ni, Co)^4$ As gesellen.

Die Schlacken sind von grünlich schwarzer bis braun schwarzer Farbe, wenig glänzend und meist von krystallinischer

Beschaffenheit, wozu die langsame Erkaltung in grossen Massen wesentlich mit beiträgt. Ihr specifisches Gewicht geht von 3,70 bis 3,86. Von der bei jedem Abziehen erhaltenen Schlacke werden nur die beiden letzterhaltenen Stücke einer Untersuchung auf Stein unterworfen, der übrige Theil wird entweder zu Bausteinen geformt oder über die Halde gestürzt. Der Gehalt der abgesetzten Schlacken beträgt durchschnittlich 1 Pfund Blei und 0,2 Pfundth. Silber im Ctr. In Nachstehendem ist die Zusammensetzung mehrerer Schlacken von dieser Arbeit angegeben:

	$\tilde{Si}$	$\bar{Al}$	$\dot{Fe}$	$\dot{Ca}$	$\dot{Mg}$	$\dot{Cu}$	$\dot{Pb}$	$\dot{Zn}$	$\dot{Mn}$	S
1)	36,04	5,38	42,60	6,29	1,71 incl. $\dot{Mn}$	0,24	1,34	4,66	—	1,47
2)	34,30	4,65	41,96	7,45	1,30 incl. $\dot{Mn}$	0,15	0,98	7,75	—	0,80
3)	36,08	3,36	40,86	7,96	1,01	0,18	0,73	6,66	0,74	1,92 $\dot{Ca}$
4)	36,68	4,55	42,12	2,17	0,65	0,32	1,94	7,30		6,41

Nr. 1. Durchschnittsprobe von einer grösseren Menge Schlacken von der Halsbrückner Hütte, nach Richter; Nr. 2 von der Muldner Hütte nach Demselben; Nr. 3 von der Muldner Hütte bei einem Zusatz von Kokespulver zur Beschickung erhalten, nach Demselben; Nr. 4 von strengem Ofengange an der Halsbrückner Hütte, nach Göldner.

Die Schlacken sind dieser Zusammensetzung zu Folge Gemenge von Bisilikaten mit Singulosilikaten, in denen jedoch die erstern bedeutend vorwalten. Der Schwefelgehalt gehört ebensowohl eingemengten Steintheilen an, als ist auch immer ein Theil des Kalks als Schwefelcalcium vorhanden.

Der beträchtliche Zinkgehalt des Rohsteins verändert die Eigenschaften dieses Produktes nicht unbedeutend. Der Stein ist strengflüssiger und von geringerer Cohäsion im flüssigen Zustande, ebenso lässt er sich schwerer zubrennen, da er dichter als reiner Rohstein ist und das beigemischte Schwefelzink sich in der Rösthitze viel langsamer oxydirt als das Schwefeleisen. Bei der weiteren Verarbeitung des zugebrannten oder gerösteten Produkts endlich mit gerösteten Bleierzen über Schachtöfen, ist ebenfalls eine störende Einwirkung desselben wahrzunehmen. Diese Erfahrungen gaben im Jahre 1854

bei den Freiberger Hütten Veranlassung, bei der Darstellung des Rohsteins im Flammofen auf die Zersetzung des vorhandenen Schwefelzinks durch geeignete Zuschläge hinzuarbeiten.*) Diese Zuschläge bestanden in Eisenoxyd und Kohle. Das Eisenoxyd wurde in Form von gut geröstetem kiesigen Erz der Beschickung zugetheilt, die Kohle als Kokes- oder Braunkohlenpulver. Das durch die reducirende Wirkung der Kohle auf das Eisenoxyd gebildete Eisen sollte das vorhandene Schwefelzink zersetzen und das Zink verflüchtigen, ausserdem fügte man noch etwas Flussspath der besseren Schlackenbildung wegen bei. Das Verschmelzen ging erfahrungsmässig am besten, wenn man die erwähnten Zuschläge dem sogenannten Stichsatz, d. i. dem Satze, nach dessen Einschmelzen der Stich erfolgt, zusetzte, und zwar gab man auf:

24 Ctr. Bleischlacken,
4 „ geröstetes Zuschlagserz,
2 „ rohes desgl.

Sa. 30 Ctr.

1½ Ctr. fein gepochten Kokes und ½ Ctr. Flussspath. Schon das äussere Ansehen des erzeugten Rohsteins liess die Wirkung dieser Zuschläge erkennen. Während der bei einem andern Ofen von derselben Beschickung, jedoch mit Hinweglassung der Zuschläge, gefallene Rohstein die oben mitgetheilte Beschaffenheit eines zinkreichen Produktes wahrnehmen liess, entsprach das Aussehen des mit jenen Zuschlägen dargestellten Rohsteins fast gänzlich dem des früheren zinkarmen Schachtofensteins. Durch die Analyse wurde diese Veränderung des Steins ebenfalls bestätigt. Es enthielt nämlich der Stein vom Verschmelzen der Schlacken

	ohne Zuschlag von Kokes	mit
Eisen	36,55 Proc.	46,54 Proc.
Zink	13,10 „	4,65 „
Kupfer	5,21 „	6,70 „
Blei	9,32 „	7,98 „

Die Zusammensetzung der bei beiden Oefen erzeugten Schlacken liess nur unwesentliche Verschiedenheiten wahr-

*) Berg- und hüttenm. Zeitung 1854, S. 81.

nehmen und ist aus den S. 113 unter Nr. 2 und 3 mitgetheilten Schlackenanalysen zu ersehen.

Wenn nun gleich der Zweck, einen möglichst zinkarmen Rohstein zu erzeugen, erreicht wurde, so fanden sich doch auch Uebelstände ein, die auf den Flammofenprozess einen wesentlichen Einfluss ausübten. Das Schmelzen der Sätze wurde durch diese Zuschläge auffallend verzögert und nahm mehr Brennmaterial in Anspruch. Die Schlacke hielt sich (vielleicht in Folge der kohligen Einmengungen) etwas musig und die Separation des Steins ging schwieriger von Statten. Es wurde deshalb auch mehr unreine Schlacke erzeugt, die wieder umgeschmolzen werden musste. Endlich waren aber auch die grösseren Metallverluste an Silber und Blei, namentlich an letzterem, nicht unerheblich. Man hat deshalb diese Versuche nicht weiter fortgesetzt und um so weniger hierzu Veranlassung gefunden, als durch eine vollkommenere Röstung der blendigen Zuschlagserze eine bei Weitem bessere Beschaffenheit des Flammofenrohsteins erreicht worden ist.

Der Freiberger Flammofenprozess hat schon mehrmals Gelegenheit zur Beobachtung interessanter Hüttenprodukte gegeben*). Während der gewöhnlich längere Zeit dauernden Schmelzcampagne eines Flammofens dringen bei allmählichem Schadhaftwerden des Heerdes flüssige Schwefelmetalltheile — vielleicht auch metallführende Dämpfe — in die Sohle ein, verbleiben hier, allen durch den Schmelzprozess herbeigeführten Störungen entzogen, während der Campagne z. Th. im geschmolzenen Zustande und können am Ende daselbst langsam erkalten, wodurch verschiedene Verbindungen von Schwefelmetallen sich chemisch ausscheiden und krystallinisch gestalten. Zuweilen gelangen wohl noch Wasserdämpfe und atmosphärische Luft zu diesen Verbindungen, so dass sie zersetzt und andere Produkte hervorgerufen werden. Namentlich ist es eine bleiglanzartige und eine kupferkiesähnliche Verbindung, welche man öfter angetroffen hat. In der dem Bleiglanz fast genau entsprechenden Verbindung fanden sich nur geringe Mengen von Kupfer, Antimon und Silber. Ein blumig blättriges, blei-

*) Gangstudien von B. Cotta, Bd. II. S. 1—18. Berg- und hüttenm. Zeitung 1855, Nr. 13, 15 und 37. 1859, Nr. 44.

graues Produkt enthielt: Schwefel 17,40, Kupfer 41,93, Blei 38,60, Eisen 0,36, Antimon 0,65, Silber 1,10 (Sa. 100,04) und entspricht der Formel 9 $\dot{C}u$ + 5 $\dot{P}b$. Das dem Kupferkies sehr ähnliche Produkt enthielt Schwefel 33,33, Eisen 41,65, Kupfer 20,36, Blei 1,71, Nickel 1,18, Antimon 0,96, Silber 0,09 (Sa. 99,28) und lässt sich durch die Formel $\dot{C}u$ $\dot{F}e$ + $\dot{F}e$ $\dot{F}e$ ausdrücken. Auch fand man, jedenfalls durch Einwirkung von Wasserdämpfen auf Schwefeleisen entstanden, Magneteisenkrystalle, von denen viele einen Kern von rohsteinähnlichem Schwefelmetall einschlossen.

Die Produktion der beiden Freiberger Hütten an Bleiwaaren beträgt jährlich gegen 52000 Ctr. Weichblei, circa 5000 Ctr. Hartblei und circa 15000 Ctr. Glätte.

C. Verschmelzen oxydirter Bleierze. Die auf den Hütten im Altai*) verschmolzenen Silber- und Bleierze enthalten von metallischen Bestandtheilen Eisenocher, Weissbleierz, Kupferblau, Kupfergrün, Galmei, Eisenkies, Zinkblende und Bleiglanz, von nicht metallischen Bestandtheilen dagegen hauptsächlich Quarz und gewöhnlich mit Schiefern, Hornstein etc. vermischten Schwerspath. Die Hütten verschmelzen jährlich gegen 3,352000 Pud**) Erz mit einem mittleren Gehalt von $1^{64}/_{96}$ Solot. Silber pr. Pud, wovon etwa der zehnte Theil silberhaltiges Bleierz ist, welches im Mittel 8 Pfd. Blei pro Pud enthält. Die Erze sind daher arm an Blei und übrigens sehr schwer schmelzbar.

Das Verschmelzen geschieht in 12 Fuss hohen Schachtöfen mit nur einer Form; an der Hinterwand beträgt die Breite dieser Oefen $3^1/_2$ Fuss, an der vordern 3 Fuss, die Länge von hinten nach vorn 4 Fuss. Die Form liegt etwas geneigt und schmilzt man mit dunkler Nase. Eine Erzschicht besteht aus 161 Pud Bleierzen, hierzu kommen 30 bis 40 Pud Rohstein oder Bleistein von derselben Arbeit, 10 oder 15 Pud

*) Berg- u. hüttenm. Zeitung 1853. S. 180.

**) 1 Pud = 40 russ. Pfund = 35 preuss. Pfund = 16,381 Kilogr. 1 Pfund = 96 Solotnik = 409,52 Gramm. 1 Solotn. = 96 Doli.

Schwerspath, 20 oder 30 Pud Seesalz, 25 bis 30 Pud Kalkstein. Man verschmilzt in 24 Stunden über einen Ofen nicht mehr als 80 bis 100 Pud und verbraucht dabei gegen 8 Körbe Kohlen (à 20 Pud) auf 100 Pud Erz. Da die Erze ausserordentlich strengflüssig sind, so erhält man selten flüssige Schlacken.

Die Produkte der Arbeit sind folgende: Werkblei mit 7 bis 15 Solotnik Silber und 93 bis 95 Proc. reinem Blei, sowie ausserdem Kupfer, Eisen, Antimon und Schwefel; Bleistein, der wiederum mit bleihaltigen Erzen zusammen verschmolzen wird und in 1 Pud $2\frac{1}{2}$ bis 4 Solotnik Silber enthält, es befinden sich ausserdem gegen 12 Proc. Blei und gegen 20 Proc. Kupfer darin; Schlacken, die meist bei der Silberroharbeit zugeschlagen werden. Sie enthalten $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Solotnik Silber, bestehen aus Bi- und Trisilikaten und sind, wie schon erwähnt, selten von flüssiger Beschaffenheit. Wächst der Vorrath an Schlacken vom Bleischmelzen bedeutend, so bildet man besondere Schlackenschichten, welche in 16 Fuss hohen Schachtöfen verschmolzen werden. Man fügt diesen Schichten noch Schlacken vom Rohsteinentsilbern, ferner 5 bis 10 Proc. Kalkstein als Flussmittel und 10 bis 20 Proc. arme Schwerspatherze hinzu, welche die Bildung von Rohstein begünstigen. Man erhält Rohstein, der in das Silber- und Bleischmelzen zurückgeht.

3) Verschmelzen der Bleierze in Heerdöfen. In Heerdöfen können mit Vortheil ebenfalls nur, wie in den Flammöfen, die reinsten Bleiglanze verschmolzen werden. Der etwas beträchtlichere Bleiverlust bei der Heerdofenarbeit gegenüber dem Flammofenprozess, wird durch geringeren Brennmaterialaufgang und schnellere Arbeit reichlich wieder ausgeglichen.

Das Schmelzen erfolgt entweder im schottischen oder amerikanischen Bleiheerde.

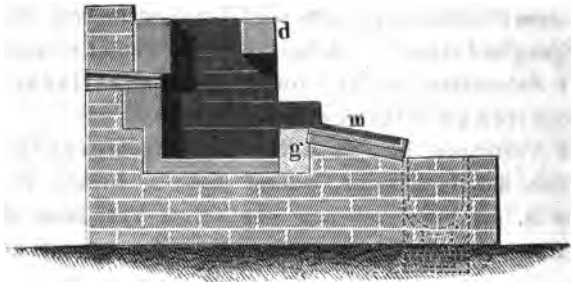
Das Verfahren in den schottischen Oefen*) stimmt hinsichtlich der Grundsätze, worauf dasselbe beruht, fast ganz mit dem S. 56 beschriebenen englischen Verfahren der Zugutemachung des Bleiglanzes überein. Man röstet zunächst

*) Karsten, Metall. V. 174. Phillips, Manual of Metall. 1854. 507. Berg- und hüttenm. Zeit. 1859. S. 388.

das Erz in einem Flammofen unvollständig ab, so dass es in der Hauptsache aus einem Gemenge von Schwefelblei und schwefelsaurem Bleioxyd besteht. In diesem Zustande wird es in den schottischen Heerd gebracht und hier lässt man bei Kokesfeuerung die Bildung von Unterschwefelblei und metallischem Blei vor sich gehen. In den Flammöfen wird die Zerlegung des Unterschwefelbleies ausser durch Kalkzuschläge auch durch periodische Verminderung der Temperatur im Ofen bewerkstelligt. Eine solche periodische Temperaturverminderung lässt sich in den, kleinen Schachtöfen ähnlichen, schottischen Heerden nicht vornehmen, weshalb man ein anderes Mittel zur Zersetzung des Unterschwefelbleies anwendet, welches darin besteht, dass man die erweichte Masse mit Zangen aus dem Schacht nimmt, vor dem Ofen auf kurze Zeit der Abkühlung überlässt und dann wieder in den Ofen zurückgiebt. Kalkzusätze werden hauptsächlich nur dann angewendet, wenn die Masse aus Versehen zu flüssig geworden ist.

Die schottischen Oefen sind nur in England und zwar in Cumberland, Northumberland und Durham eingeführt. Die Oefen, in welchen die zum Verschmelzen bestimmten Bleierze geröstet werden, sind bereits früher bei dem englischen Bleischmelzverfahren beschrieben worden. Gewöhnlich bringt man circa 10 Ctr. Erz auf einmal in den Ofen, welche in 9 bis 10 Stunden abgeröstet sind. Die Einrichtung des schottischen Heerdes ergiebt sich aus Fig. 20 a und b, wovon *a* den senkrechten Durchschnitt von der Form-

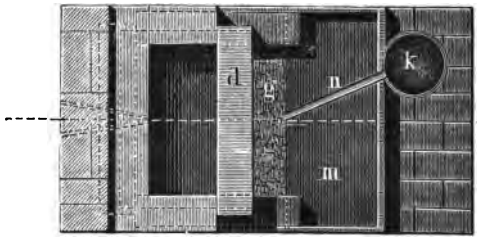
Fig. 20 a.



zur Vorwand und *b* die obere Ansicht darstellt. Der Schacht des Ofens ist von der Sohle bis zur Gicht 22 Zoll hoch und hat unter der Form eine grössere Weite als über derselben,

die Umfassungswände stehen ganz senkrecht. Die Sohle besteht aus einer eisernen Platte und ebenso ist der grösste Theil der Umfassungswände aus eisernen Balken zusammengesetzt. Die vordere Kante der Sohlplatte erhält einen 4 bis

Fig. 20 b.



5 Zoll starken Rand *g*, von einem angefeuchteten Gemenge aus Knochenasche und fein gepulvertem Bleiglanz hergestellt, welche Masse das Blei nicht zu durchdringen vermag. Es wird hierdurch ein Sammelheerd gebildet, der sich nach und nach mit geschmolzenem Blei füllt. Vor der Ofenbrust liegt eine eiserne, gegen den Horizont geneigte Platte *m*, die Arbeitsplatte oder der Werkstein, über welche durch eine schmale Rinne *n* das Blei, welches der Sammelheerd nicht zu fassen vermag und nachdem es zunächst durch eine in *g* ausgeschnittene Rinne getreten, nach einem eisernen Kessel geführt wird, den man durch eine besondere Feuerung stets heiss erhält.

Das im Heerde zurückbleibende Blei schöpft man erst dann mit Kellen aus, wenn der Ofen ausser Betrieb gesetzt wird. Dieses Blei trägt während der Arbeit jedenfalls mit dazu bei, das entstandene Schwefelblei wieder in Unterschwefelblei umzuändern und den Prozess dadurch zu befördern. Die Vorwand des Ofens ist ganz offen und wird nur oben durch den eisernen Balken *d* geschlossen. Die Sohlplatte, den Damm *g* und die Arbeitsplatte lässt man auch wohl aus einem einzigen Gussstück bestehen.

Bei Beginn des Betriebes des Ofens wird die Vorwand durch über einander geschichtete Torfziegel geschlossen und der Schacht mit Steinkohlen, Torf oder Kokes angefüllt. Ist das Brennmaterial völlig in Brand, wird zunächst schon im Ofen behandeltes Erz vom vorigen Schmelzen aufgegeben. Nach kurzer Zeit zieht man den grössten Theil der im Ofen

befindlichen geschmolzenen Masse auf die Arbeitsplatte und wirft die Schlacke bei Seite, die metallischen Theile dagegen giebt man in den Ofen zurück, breitet darüber einige Schaufeln geröstetes Erz aus, legt aber stets vorher vor die Form einen Torfziegel, um den Windstrom möglichst zu zertheilen. Auf solche Weise werden in kurzen Zeiträumen die in dem Schachte befindlichen Massen von neuem wieder auf die Arbeitsplatte gezogen, die Schlacke abermals ausgehalten und bei Seite gelegt, ein frisches Stück Torf vor die Form gebracht, die metallische Masse wieder mit Kohlen und etwas Kalk versetzt in den Schacht zurückgegeben, mit einer neuen Quantität Erz bedeckt und die Arbeit im Ofen in der erwähnten Weise ununterbrochen fortgesetzt. Von Zeit zu Zeit giebt man frisches Brennmaterial auf, der Aufwand davon ist sehr unbedeutend.

Bei gutem Gange der Arbeit sollen in 30 Minuten 100 Pfund geröstetes Erz verarbeitet werden, woraus 65 Pfd. Werkblei und circa 25 Pfd. Rückstände erfolgen, welche im Schlackenofen noch etwa 20 Proc. Blei geben, so dass aus dem Erze überhaupt gegen 70 Proc. Blei gewonnen werden.

Die Rückstände von der Arbeit im schottischen Heerd sowohl, wie die Abgänge von der früher mitgetheilten Schmelzarbeit in Flammöfen, verschmilzt man wegen ihres Bleigehaltes in sogenannten Schlackenöfen oder Schlackenheerden.*) Diese Abgänge enthalten ausser etwas unzersetztem Bleiglanz und verschlacktem Bleioxyd, hauptsächlich schwefelsaures Bleioxyd, welches durch Niederschmelzen zwischen Kohlenschichten sehr leicht zersetzt und zu Blei reducirt wird. Auch enthalten diese Abgänge stets Kalkerde, welche ebenfalls zur vollständigern Zersetzung mit beiträgt. Eine der gewöhnlicheren Einrichtungen eines solchen Schlackenschmelzofens stellen die Zeichnungen Fig. 21 a in der obern Ansicht und b im senkrechten Durchschnitt durch die Form- und Vorwand dar. Der Schacht hat von der etwas geneigten Sohlplatte bis zur Gicht eine Höhe von 40 Zoll, die Höhe über der Form beträgt nur 18—20 Zoll. Die Entfernung der Form von der Vorwand ist 26 Zoll, die Entfernung der beiden Seitenwände 22 Zoll.

*) Karsten, Metall. V. S. 171; Tunners Berg- und hüttenm. Jahrb. Bd. II. 1852. S. 154. Berg- und hüttenm. Zeitg. 1859. S. 379.

Fig. 21 a.

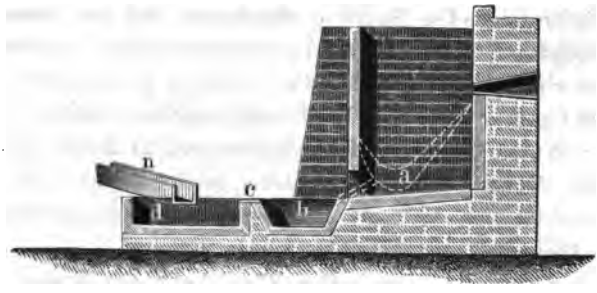
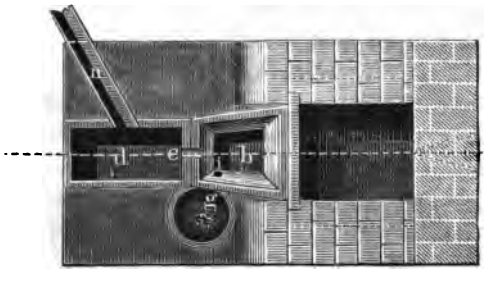


Fig. 21 b.



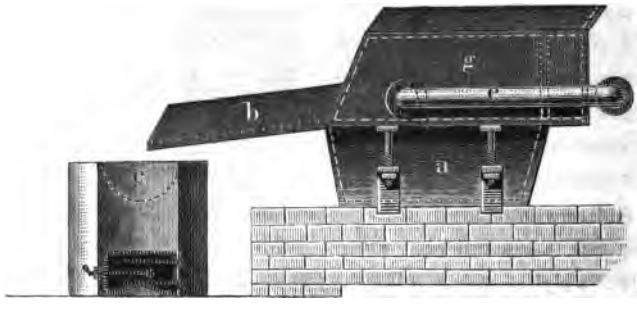
Die Seitenwände sind auf gegossenen eisernen Balken aufgeführt, die Vorwand des Ofens bildet ebenfalls eine eiserne Platte, welche unten einen offenen Raum von 7 Zoll Höhe und von der Breite der des Ofenschachtes lässt. Die Formwand besteht bis zur Formhöhe aus einer gegossenen eisernen Platte, über der Form aus Mauerung. Auf der Sohle des Heerdes wird entweder gepulverter Kokes fest eingestampft, worauf man den Heerd nach der durch die punktirte Linie angedeuteten Gestalt ausschneidet, auch an den beiden Seitenwänden den Kokesheerd etwas in die Höhe zieht — die geschmolzene Masse wird dann von Zeit zu Zeit in die Pfanne *b* abgelassen — oder man bringt auf die Sohle eine Lage Cinder, durch welche wie durch ein Filter das Blei hindurchsickert, während die Schlacke durch einen offen gelassenen Schlitz austritt. Haben Blei und Schlacke den Heerd *b* angefüllt, so läuft die Schlacke durch die Rinne *c* in das Bassin *d*, welchem fortwährend Wasser zufliesst. Die Schlacke zerspringt hierdurch und es können dann die noch darin befindlichen regulinischen Bleikügelchen leicht durch Verwaschen gewonnen werden. Das im Stichheerd *b*

zurückbleibende Blei wird durch die Stichöffnung *i* in einen zur Seite tiefer liegenden Heerd *g* abgelassen und aus demselben ausgeschöpft. Bei der Arbeit im Schlackenheerd wendet man übrigens vielfach und mit Vortheil erhitzte Gebläseluft an.

Am Panther Bleiwerke bei Bristol wurden in solchen Oefen in einer Woche 320 Ctr. Bleischlacken von 37 Proc. Blei mit 104 Ctr. Kokes durchgeschmolzen und daraus 116 Ctr. Schlackenblei mit $^1/_2$ Loth Silbergehalt erzeugt, mithin vom ganzen Bleigehalt nur $2^1/_2$ Ctr. verloren.*)

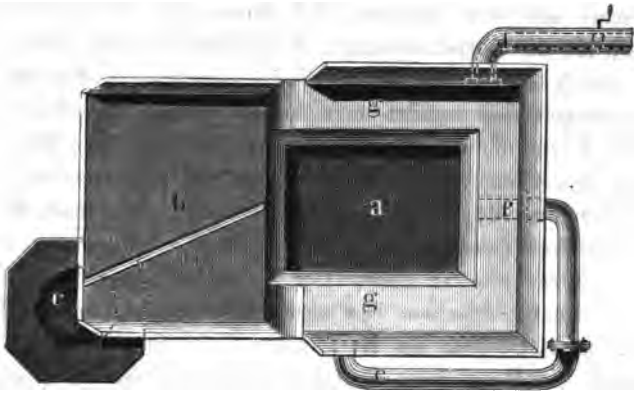
Der nordamerikanische Bleiheerd hat grosse Aehnlichkeit mit einem schottischen Ofen. Man verschmilzt in demselben bei Holzfeuerung und unter Anwendung heisser Gebläseluft das Erz im ungerösteten Zustande.

Fig. 22 a.



*) Trotz dieses allerdings nur bei guter Construction und geschickter Behandlung des Apparates zu erzielenden günstigen Ausfalls ist der Schlackenheerd in neuerer Zeit auf einigen engl. Bleihütten durch den sogenannten castilischen Ofen verdrängt worden, über welchem auch ärmere Erze verschmolzen werden können. Es ist dies ein nach Art eines Tiegelofens mit offner Brust zugemachter kreisrunder und gleichweiter Schachtofen von circa 3 Fuss Durchmesser und 8,5 Fuss Höhe, sowie mit 3 Formen versehen. Erz und Kohle, ersteres geröstet und mit den nöthigen Zuschlägen von Schlacken, Eisen und Kalkstein gemengt, werden schichtenweise aufgegeben. Die Schlacke fliesst beständig durch eine Rinne in eiserne kleine Wagen, worin sie erstarrt und weggefahren wird. Das Blei lässt man in einen seitlich gelegenen Stichheerd ab. Der Ofen ist mit Rauchcondensations-Vorrichtungen von beträchtlicher Ausdehnung verbunden und trägt deshalb oben auf einen, auf 4 Säulen ruhenden, eisernen Rahmen eine Art Haube, in welcher sich die Eintragsöffnung, sowie auch der Abzugscanal für die verschiedenen flüchtigen Produkte befindet. Ueber einem Ofen können in 24 Stunden 7 Tonnen geröstetes Erz verschmolzen werden. (Berg- u. hüttenm. Zeitg. 1859. S. 419).

Fig. 22 b.



Zu Rosie*), im Staate New-York, sind solche Heerde von der in Fig. 22 a (Seitenansicht) und b (Obere Ansicht) dargestellten Construction im Gebrauch. *a* ist ein 24 Zoll im Quadrat haltendes, 12 Zoll tiefes Reservoir mit 2 Zoll starken Boden und Seitenwänden. An demselben ist die 22 Zoll lange Arbeitsplatte *b* befestigt. Sie hat einen geringen Fall nach vorn und eine Rinne, in welcher das ausgeschmolzene Blei nach dem Reservoir *c* gelangen kann, wo es durch eine besondere Feuerung flüssig erhalten wird; *g* ist ein gusseiserner Windkasten, der eine 14 Zoll hohe Wand über den Seiten des Reservoirs bildet. Der Wind tritt durch das Rohr *d* ein, erwärmt sich innerhalb des Kastens, tritt durch das Rohr *e* wieder aus und gelangt durch die Form *f* 2 Zoll über dem Nieveau des Reservoirs *a* zu dem Brennmaterial. Das Reservoir *a* ist mit metallischem Blei gefüllt, welches während des Prozesses im flüssigen Zustande bleibt und so lange der Ofen im Gange ist, nicht herausgenommen wird. In ganz ähnlicher Weise sind auch die an andern Orten, z. B. in Bleiberg**) angewendeten Heerde construirt, nur dass man hier die in neuerer Zeit gebauten Oefen der besseren und gleichmässigeren Luftvertheilung halber mit 3 Luftausströmungsöffnungen versehen hat.

---

*) Berg- und hüttenm. Zeitung 1842, S. 975.

**) Berg- und hüttenm. Zeitung 1854, S. 22.

Die in kleinen Portionen eingetragene Beschickung schwimmt auf dem flüssigen Blei dieses aber fliesst in dem Maase, als das ausschmelzende Metall hinzukommt, über, und rinnt durch die in der Arbeitsplatte angebrachte Furche ab. Als Brennmaterial wendet man hauptsächlich Scheitholz und zwar in Form dünn gespaltener kurzer Scheite an. Man beschickt den Ofen alle 10 Minuten, indem man die auf dem Blei schwimmende, zum Theil schon ausgeschmolzene Masse nach vorn zieht (nachdem man vorher den Wind abgesperrt hat), einige Holzscheite in Front der Form hineinwirft, die Beschickung nebst frischem Erz zurückschiebt und das Gebläse wieder anlässt. Der im Windkasten heiss gewordene Wind trifft auf die Holzscheite und vertheilt sich mit der Flamme gleichmässig durch die ganze Beschickung. Während nun dieselbe bald in ein schwaches Glühen geräth, wirkt die Gebläseluft stark oxydirend auf den Bleiglanz ein und derselbe verwandelt sich unter Entwicklung von schwefliger Säure nach und nach in Unterschwefelblei. Ist die grösste Menge des Schwefels abgeschieden und das Blei nicht mehr vor Oxydation geschützt, so oxydirt sich auch ein Theil des Bleies und es tritt bei hinreichend starker Glühhitze eine gegenseitige Zerlegung des noch vorhandenen Unterschwefelbleies, des entstandenen Bleioxydes und des schwefelsauren Bleioxydes ein, so dass Blei metallisch abgeschieden wird. Ein derartiges Ausschmelzen des Bleies aus reinen Bleiglanzschliechen erscheint zwar höcht einfach, allein da bei einer etwas zu hohen Temperatur leicht ein nicht unbeträchtlicher Verlust an Blei durch Verflüchtigung von Schwefelblei entstehen kann, so erfordert doch die Leitung des Prozesses grosse Aufmerksamkeit und Uebung.

Bei dem in Bleiberg zuerst aufgestellten nordamerikanischen Ofen verschmolz man in 12 Stunden 25 Ctr. (Wiener Gewicht) gemengte rohe Bleiglanzschliche, mit einem durchschnittlichen Bleigehalt von 70—71 Proc. nach der trocknen Probe und erhielt daraus 61—62 Proc. reines Blei, sowie etwas Gekrätz mit noch ziemlich viel Blei. Wurden Kernschlieche mit 72—73 Proc. Blei für sich verarbeitet, so konnten davon in 12 Stunden 30—32 Ctr. verschmolzen werden und zwar bei einem Ausbringen von 63—64 Proc., excl. des noch im Gekrätz ent-

haltenen. Von den reinsten Kernschliechen mit 74 Proc. Blei konnten in 12 Stunden 45 Ctr. verarbeitet werden, wobei man 66—67 Proc. Blei, sowie auch etwas bleireiches Gekrätz erhielt. Der Aufgang an Brennmaterial auf 2 Ctr. ausgebrachtes Blei betrug $3\frac{1}{2}$ bis $4\frac{1}{2}$ Cubikfs. (Wiener Maas) Scheitholz, incl. etwas Holzkohle.

Eine Probe des beim Verschmelzen der Schlieche zurückbleibenden Gekrätzes enthielt nach Plattner:

Kieselerde	5,260
Schwefelsäure	5,038
Bleioxyd	37,710
Eisenoxyd	19,500
Zinkoxyd	19,200
Molybdänsäure	0,460
Talkerde	8,856
Kalkerde und Manganoxydul	1,417
Thonerde und ausserdem geringe Mengen von Kali, Natron und Kupferoxyd	1,760
	99,201

Bei der Verschmelzung von Schlammschliechen über den in Rede stehenden Ofen zu Bleiberg zeigte sich, dass ein nicht unbeträchtlicher Theil dieser feinen Schlieche durch die Gewalt des Windstromes und in Folge der sich entwickelnden Dämpfe und Gase durch den Rauchfang mit fortgerissen und der Durchgang der Luft durch die Schliechmasse ausserordentlich erschwert wurde, weshalb sich auch leicht grosse Knollen, welche einen Kern von unzersetztem Schliech enthielten, bildeten. Man verarbeitet deshalb jetzt nur Kernschlieche in dieser Weise und gab bei der Herstellung zweier neuen Heerde jedem derselben zum bessern Abzug des Rauchs einen eignen Rauchfang, und wie schon erwähnt, 3 Luftausströmungsöffnungen. Man erreicht hierdurch ein Bleiausbringen von mehr als 66 Pfd. im Durchschnitt auf 1 Ctr. Schliech, excl. der noch aus dem Gekrätz zu gewinnenden 3 Pfd., sowie bei den reichsten Schliechen ein Ausbringen von 73 Pfund. Ebenso waren Unterhaltungsaufwand und Arbeitslöhne billiger und der Brennmaterialverbrauch fast um $\frac{2}{3}$ niedriger als

bei den Flammöfen.*) Das Gekrätz unterwarf man früher der nassen Aufbereitung und verschmolz es wieder über Flammöfen. In neuerer Zeit wird dasselbe jedoch vortheilhafter unter Zuschlag von Quarz, Eisenfrischschlacken und etwas Gusseisen über einen Halbhohofen verschmolzen.

Zugutemachung von Hüttenprodukten, welche das Blei im oxydirten Zustande enthalten.

Die Produkte, welche hierbei hauptsächlich in Betracht kommen, sind die Glätte und der Abstrich. Abzug und Heerd werden selten einer besonderen Arbeit unterworfen, sondern gewöhnlich als Zuschläge beim Verschmelzen von Silber- und Bleierzen mit verwendet.

Verschmelzen der Glätte. Den Reduktionsprozess dieses bei der Treibarbeit erhaltenen, hauptsächlich aus Bleioxyd bestehenden Produktes, bezeichnet man mit dem Namen Glättfrischen. Die Arbeit wird sowohl in Schachtöfen als in Flammöfen betrieben.

Glättfrischen in Schachtöfen. Man wendet gewöhnlich die zum Erzschmelzen dienenden Oefen an. Als Decke, zum Schutz des reducirten und im Vorheerde befindlichen Bleies gegen die Einwirkungen der Gebläseluft, sowie zur Bildung der Nase, giebt man häufig einen Zusatz von Schlacken, entweder von der Erzarbeit oder von der Frischarbeit selbst, mit auf. Als Brennmaterial braucht man Holzkohlen, Steinkohlen, Kokes und Torf.

Auf den Oberharzer Silberhütten**) waren früher durchgängig die Glättfrischöfen Krummöfen und als Spuröfen mit verdecktem Auge zugemacht. In neuerer Zeit hat man zu Clausthaler Hütte den Krummofen in einen 18 bis 19 Fuss hohen Hohofen verwandelt und diesen als Sumpfofen zugemacht, nachdem man schon vorher durch eine Erhöhung des Glättfrischofens zu Lautenthaler Hütte eine Brennmaterialer-

*) Oesterr. Jahrb. für den Berg- u. Hüttenmann 1855. Herausgegeben von Kraus. S. 364. Tunners Berg- u. hüttenm. Jahrb. Bd. II. 1852. S. 262.

**) Kerl, die Oberharzer Hüttenprozesse 1860.

sparung und ein besseres Bleiausbringen erzielt hatte. Auch die Anwendung von Kokessteinen zur Ausmauerung des unteren Theiles des Kernschachtes hat sich vortheilhaft bewährt, indem dadurch die Dauer der Schmelzcampagne verlängert und die Schlackenbildung vermindert worden ist. Die in Stücke zerschlagene Frischglätte wird mit Schlacken von der eignen Arbeit und Holzkohlen in der Weise aufgegeben, dass man die Schlacke an die senkrecht niedergehende Hinterwand setzt, davor die Kohlen und an die Seiten und auf dieselben die Glätte. Letztere gelangt auf diese Weise weniger vor die Form, wo sie die Nase leicht wegschmilzt und sich mehr Blei verflüchtigt. Man setzt gewöhnlich auf 1 Füllfass Kohle (25 Pfd.) 3 Tröge Glätte (174 Pfd.) und $^1/_2$ Trog Glättfrischschlacke (20 Pfd.) Das Schmelzen geht gut, wenn bei dunkler Gicht und dunkler Nase eine zähe Schlacke erfolgt. Wird dasselbe zu hitzig und dünnflüssig, so bricht man an Satz ab. Das abgestochene Blei wird abgeschäumt und in eiserne Pfannen von verschiedener Gestalt gegossen, wo dann noch vor dem Erstarren die auf der Oberfläche sich bildende Haut (Bleidreck) mehrmals abgezogen wird. Principmässig müssen aus der Glätte 88 Proc. Blei ausgebracht werden, was man darüber bekommt, wird den Arbeitern besonders vergütet. Man erhält hauptsächlich folgende Produkte: Frischblei, mit durchschnittlich $^1/_8$ Loth Silber im Centner und geringen Mengen von Kupfer, Antimon, Arsen, Eisen und Zink. Schliech- und Rauchblei gehen nebst dem Steinblei vom ersten Durchstechen als die besten Sorten in langen muldenförmigen Stücken von 128 bis 130 Pfd. Gewicht in den Handel. In Nachstehendem sind Analysen dieser Sorten angegeben.

	Pb	Cu	Sb	Fe	Zn
1)	99,43	0,02	Spur	—	—
2)	99,647	0,122	0,225	0,005	0,001
3)	99,762	0,055	0,168	0,003	0,012
4)	99,475	0,475	0,015	0,021	0,015
5)	99,70	0,07	Spur	0,20	

Nr. 1, 2 und 3 Schliechblei von Clausthaler Hütte nach Streng. Nr. 4 Steinblei von ersten Durchstechen, ebendaher,

nach Müller. Nr. 5 Schliechblei von Lautenthaler Hütte nach dem Erhöhen des Glättfrischofens, nach Streng.

Die Frischschlacke, durch Verbindung von Bleioxyd mit den Erden des Ofengemäuers und der Asche des Brennmaterials erzeugt, ist von brauner bis schwarzer Farbe und glasiger Beschaffenheit, 10 bis 36 Pfd. Blei- und geringen Silbergehalt, und wird beim Glättfrischen oder den Steinarbeiten wieder zugeschlagen. Der Bleidreck, besteht aus den vor dem Auskellen aus dem Stichheerde und von der Oberfläche des in die Formen gegossenen Bleies abgezogenen Unreinigkeiten und hält gegen 80 Proc. Blei. Derselbe wird von Zeit zu Zeit im Glättfrischofen mit Frischschlacke, Steinschlacke und Schlacke derselben Arbeit auf Frischstücke verschmolzen, welche gesaigert werden und Saigergekrätz (zum vierten Steindurchstechen) und Krätzblei, von höherem Antimon- und Kupfergehalt als das Frischblei, liefern.

Auf Clausthaler Hütte macht man in Campagnen von 56 bis 63 Stunden, 8 bis 9 Frischen à 7 Stunden und verschmilzt in jedem Frischen 184 bis 187 Ctr. Glätte. Auf 100 Ctr. Glätte kommen 11 Ctr. Kohlen und 11,5 Ctr. Frischschlacken, man erhält davon 88 Ctr. Frischblei, 12,6 Ctr. Frischschlacken und 2,4 Ctr. Bleidreck. Gewöhnlich bringt man incl. des Bleidreckbleies 90 Proc. Blei aus, so dass der Bleiverlust gegen die Bleianlage in der Glätte (92 Proc.) noch 2 Proc. beträgt.

Auf den Unterharzer Hütten*) wird die beim Abtreiben erhaltene mehr oder weniger kupferhaltige Glätte mit 86 bis 90 Pfd. Blei und $\frac{1}{6}$ Loth Silber im Centner in 6 Fuss hohen Spuröfen, mit verdecktem Auge bei Zusatz von $\frac{1}{4}$ Frischschlacke bei dunkler Gicht und heller Form verschmolzen. In 16- bis 20stündiger Campagne setzt man 140 bis 150 Ctr. Glätte mit Holzkohlen durch, wobei 88—90 Ctr. Frischblei und 4 bis 6 Proc. Schlacken fallen. Das Frischblei wird entweder in den Handel gegeben oder vorher gesaigert. Das hierbei erhaltene Saigergekrätz giebt bei weiterer Verarbeitung

*) Kerl, die Comm. Unterharzer Hüttenprozesse 1854, S. 65.

Krätzblei und einen Stein, welcher auf Kupfer weiter zu gute gemacht wird.

Auf den Freiberger Hütten verfrischt man die Glätte in einem nach Art der früher beschriebenen Doppelöfen hergerichteten Ofen, der indess nur eine Höhe von 8 Fuss von Spur bis Gicht hat. Der Spur giebt man 3 Zoll Fall auf ihre ganze Länge. Die Glätte kommt ohne allen Zuschlag mit Kokes in den Ofen, nur die Scheideglätte oder Vorschlagglätte wird, da sie etwas mergelhaltig und in Folge dessen strengflüssiger ist, mit 10 Proc. alten Bleischlacken oder auch veränderten Glättfrischschlacken verschmolzen. Ist die Glätte von unraffinirtem Werkblei, so werden in 24 Stunden circa 900 Ctr. durchgesetzt, bei einem Kokesverbrauch von etwa 10 Scheffel auf 100 Ctr. Glätte. Es wird in dieser Zeit durchschnittlich 20 Mal abgestochen, und sind dabei 8 Arbeiter beschäftigt. Auf 100 Ctr. Glätte bringt man durchschnittlich 90 Ctr. Frischblei aus, welches raffinirt und pattinsonirt wird. Ist die Glätte von pattinsonirtem Blei, so können in 24 Stunden etwa nur 500 Ctr. durchgesetzt werden, und sind dann nur 5 Arbeiter dabei beschäftigt. Von Scheide- und Vorschlagglätte können aus dem oben angeführten Grunde nur 300 Ctr. in 24 Stunden durchgesetzt werden. Die Glättfrischschlacke ist von sehr saigerer Beschaffenheit, ihr Gehalt an Blei beträgt 25 bis 30 Proc. Sie wird am Ende der Campagne mit einem Zuschlag von 3 Proc. Kies im Glättfrischofen verändert, wobei man 100 Ctr. in 24 Stunden durchsetzt. Es fallen Schlacke, Stein und sehr unreines Blei (Schlackenblei). Letzteres wird in einem Flammofen raffinirt und hierauf pattinsonirt, der Stein kommt zur Bleisteinarbeit, die Veränderungsschlacke aber, welche durchschnittlich 5 Pfd. Blei im Centner enthält, zur Bleisteinarbeit. Grössere Durchschnittsproben dieser Schlacken, welche stets von schwarzer Farbe und glasiger Beschaffenheit sind, haben nach Richter folgende Zusammensetzung ergeben:

	$\bar{S}i$	$\bar{A}l$	$\dot{C}a$	$\dot{M}g$	$\dot{F}e$	$\dot{P}b$	$\dot{C}u$	S*)	eingem. Koks.
1)	36,66	6,12	5,76	1,43	30,42	8,38	1,07	3,21	7,32
2)	52,00	7,40	8,63	0,81	25,11	3,10	0,18	0,51	2,10

*) Z. Th. an Calcium gebunden, zum grössten Theil aber eingemengten Steintheilen angehörend.

Nr. 1. Von der Muldner Hütte, Gemenge von Singulo- und Bisilikat; Nr. 2. Von der Halsbrückner Hütte, im Wesentlichen einem Bisilikat entsprechend.

In Przibram*) erfolgt das Glättfrischen über einem 5 Fuss hohen Krummofen. Derselbe hat die Zustellung der dortigen Halbhohöfen (Tiegelöfen mit offnem Auge) und liegt die Sohle des Tiegels blos 10 Zoll unter der Form. An der Brandmauer hat der Ofen eine Weite von 2 Fuss 2 Zoll, an der Vorwand von 2 Fuss, die Tiefe von Vorwand bis Brandmauer beträgt 3 Fuss. Das Auge liegt 3 Zoll, die Form 12 Zoll über der Vorheerdkante. Man schmilzt mit dunkler Gicht und 4 bis 6 Zoll langer Nase in 10 bis 12tägigen Campagnen. Das Frischblei fliesst ununterbrochen durch den Stich in den Heerd und in 24 Stunden können 200 Ctr. Glätte durchgesetzt werden. Der Ofen wird von 3 Mann bedient, welche im Gedinge arbeiten. Im 1. Halbjahr 1856 wurden verfrischt: 1142 Ctr. Glätte mit 90 Proc. Blei und davon erhalten 875 Ctr. 16 Pfd. Weichblei mit 1 Qt. Silber, 179 Ctr. Glättfrischschlacke mit 60 Pfd. Blei, 32 Ctr. 71 Pfd. Tiegelabstich und Ofengekrätz mit 80 Pfd. Blei. Der Kohlenverbrauch betrug 244 Tonnen. Es ist demnach der Bleiverbrand auf 100 Ctr. Blei in der Glätte 1 Ctr. 85 Pfd. Das erhaltene Blei geht in den Handel, während Schlacken und Gekrätz mit 40 bis 48 Proc. Eisenfrischschlacken weiter verschmolzen werden, wobei silberarmes Werkblei (1 Qu. 3 D. bis 3 Qu. 2 D. im Ctr.) fällt, welches abgetrieben wird und Schlacken mit 10 Pfd. Blei im Ctr., welche man so lange wieder zurückarbeitet, bis sie abgesetzt werden können.

Glättfrischen in Flammöfen. Die Reduktion der Glätte wird an einigen Orten, wo man sich der Flammöfen zur Verschmelzung der Bleierze bedient, ebenfalls in diesen Oefen vorgenommen. Der etwas bedeutendere Bleiverlust, welcher sich hierbei ergiebt, wird dadurch herbeigeführt, dass sich mehr Blei verflüchtigt und ein anderer Theil mit der Kohlenasche verschlackt wird, aus welcher es durch nachfolgende Arbeiten

*) Oesterr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1856. S. 350.

nur unvollständig wieder gewonnen werden kann. In England*) z. B. verschmilzt man auf den meisten Hüttenwerken die Glätte und ebenso das Gekrätz der Bleiraffiniröfen in einem Flammofen, der einem gewöhnlichen Schmelzofen (S. 57) gleicht, nur dass seine Dimensionen kleiner sind und die Sohle, statt unter der mittleren Thür ihren tiefsten Punkt zu haben, allmählich von der Feuerbrücke nach der Esse hin abfällt, wo in der Nähe der letzteren eine Vertiefung sich befindet, in welche eine eiserne Rinne eingesetzt ist, die beständig offen bleibt und das reducirte Metall fortwährend in einen eisernen vor dem Ofen befindlichen Kessel abfliessen lässt. Aus diesem wird es in Mulden gekellt. Die Glätte oder das Gekrätz wird innig mit kleinen Kohlen gemengt und in dem der Feuerbrücke am nächsten liegenden Theil des Ofens gebracht. Um die Sohle des Ofens vor der Einwirkung des Bleioxydes zu schützen und auch zugleich eine Art Filter für das flüssige Metall zu bilden, bedeckt man die Heerdsohle mit einer Lage Kohlen, welche durch die Hitze des Ofens in poröse Cinder verwandelt werden. Die im Ofen vorhandenen reducirenden Gase veranlassen in Vereinigung mit den der Charge innig beigemengten Kohlen eine Reduktion des Bleioxydes, welches, in Metall übergeführt, die Zwischenräume der Cinder durchdringt, der Vertiefung am Ende des Heerdes zueilt und von da in den äussern Bleikessel gelangt. Die Charge wird während des Prozesses öfters durchgerührt, um sowohl frische Stellen mit den Kohlen und reducirenden Gasen in Berührung zu bringen, als auch den Abfluss des Bleies zu beschleunigen. Von Zeit zu Zeit werden frische Quantitäten mit Kohlen gemengte Glätte nachgegeben und nach Beendigung einer Campagne, die in der Regel 12 Stunden dauert, wird die Cindersohle aufgebrochen und mit den anderen Rückständen aus dem Ofen gezogen. Es wird alsdann eine neue Cinderschicht eingebracht und die Operation beginnt von Neuem. Ein solcher Ofen mit einem Heerde von 8 Fuss Länge und 5 Fuss Breite kann in 24 Stunden 4,5 Tonnen Blei liefern, bei einem Kohlenverbrauch von 20 Ctr. Die Kosten der Reduktion von 1 Tonne

*) Berg- und hüttenm. Zeitung 1859, S. 434.

Glätte, incl. Arbeitslöhnen, Kohlen und Reparaturen, können zu 3 Schilling 11 Pence angenommen werden. Die Rückstände aus dem Raffinirofen werden vor der Reduktion erst in einen Zustand möglichst feiner Vertheilung gebracht und sehr innig mit Kohle und Soda gemengt. Es fällt hierbei hartes Blei, welches nochmals raffinirt wird.

Verschmelzen des Abstrichs. Der Abstrich, die zu Anfang des Treibprozesses sich bildende sehr unreine, namentlich arsen-, antimon- und schwefelhaltige Glätte, wird gewöhnlich, dieser Verunreinigungen halber, für sich einem Reduktionsprozess unterworfen, das hierbei fallende Blei aber mit dem Namen Hart- oder Abstrichblei bezeichnet. Der Abstrich enthält häufig Werkblei eingemengt, um dasselbe vor dem Verfrischen abzuscheiden und gleichzeitig einen Theil des freien Bleioxydes zu reduciren, wodurch ein mitunter erwünschter grösserer Antimongehalt des Abstrichbleies erzielt wird, lässt man dem Abstrichfrischen an einigen Orten ein Saigerschmelzen des Abstrichs vorangehen. Häufig benutzt man hierzu einen Treibeheerd, in welchem zu diesem Behufe anstatt der Mergelsohle eine Gestübbesohle eingestampft wird.

In Przibram*) schmilzt man 75 Ctr. Abstrich (schwarze Glätte) auf einer im Treibeheerd aus schwerem Gestübbe hergerichteten Sohle bei starkem Feuer, ohne Anwendung von Gebläseluft, auf einmal ein. Nach 20 bis 22 Stunden, nach welcher Zeit die Schmelzung geschehen ist, wird die Masse durch die Glättgasse in einen auf der Hüttensohle aus Gestübbe vorgerichteten Tiegel abgestochen, in welchem sich das Werkblei zu unterst ansammelt, während die Schlacke über den Rand des Tiegels hinwegfliesst. Das erhaltene Werkblei mit 2—3 Loth Silber im Centner wird abgetrieben, die Verblaseschlacke (man nennt die Arbeit das Verblasen der schwarzen Glätte) mit 56 bis 60 Pfd. Blei im Centner der Hartbleierzeugung zugewiesen. Im ersten Semester 1856 erhielt man aus 1425 Ctr. schwarzer Glätte, 360 Ctr. 38 Pfd. Werkblei und 974 Ctr. 69 Pfd. Verblaseschlacken. Auf 100 Ctr. schwarze Glätte wurden 163,27 Kubikf. Holz verbraucht; der Bleiverbrand aber auf 100 Ctr. Blei betrug 7 Ctr. 51 Pfd.

*) Oesterr. Zeitschrift für Berg- u. Hüttenw. 1856, Nr. 44.

Das Frischen der Verblaseschlacken geschieht in einem Krummofen, der in ähnlicher Weise wie zur Reduktion der Glätte (S. 130) vorgerichtet ist, nur dass man das Hartblei absticht und nicht ununterbrochen durch den Stich in den Heerd fliessen lässt. Man setzt jetzt den Verblaseschlacken mit Vortheil 24 Proc. Eisenfrischschlacken und 36 bis 40 Proc. Schlacken und Gekrätze von derselben Arbeit zu. Die Produkte bestehen in Hartblei mit 18 bis 24 Proc. Antimon und 3 D. 1 Qu. Silber im Centner, Schlacken und Gekrätz mit 12—24 Pfd. Blei im Centner; letztere werden 1 bis 2 mal zurückgearbeitet, wo sie so weit entbleit sind, dass eine weitere Verschmelzung die Kosten nicht decken würde. Der Bleiverbrand pro 100 Ctr. Blei beträgt 5 Ctr. 65 Pfd.

Auf den Oberharzer Hütten*) wird nur der grünlich schwarze, glänzende, dichte und spröde Abstrich aus der Mitte der Abstrichperiode auf Hartblei verarbeitet (den unreinen schaumigen Abstrich von Anfang, sowie den antimonarmen gelben Abstrich vom Ende der Arbeit giebt man auf die Schliechschichten) und ebenfalls zuerst auf einer Gestübbesohle in einem Treibeheerde oder einem anderen Flammofen gesaigert. Die Sohle des Ofens wird mit Wasen belegt und der Abstrich in der Weise darauf gestürzt, dass der grösste Theil davon an die Windofen- und Kannenseite zu liegen kommt. Nach gehöriger Dünnflüssigkeit der Masse lässt man dieselbe durch Oeffnen des Stichs in der Brust der Glättgasse in einen Stichheerd, worin sich das Werkblei ansammelt, während der im Antimongehalte angereicherte Abstrich als schaumige Masse über dem Rand des Stichheerdes auf die Hüttensohle fliesst. Nach dem Erkalten wird er in faustgrosse Stücke zerschlagen und dem Abstrichfrischen übergeben. Das ausgesaigerte Werkblei wird mit dem vom 4. Bleisteindurchstechen abgetrieben.

Der gesaigerte Abstrich wird mit armen Steinschlacken und Schlacken von der eignen Arbeit im Glättfrischofen reducirt. Man verarbeitet in 12 Stunden 75 Ctr. Abstrich und wendet statt der Holzkohlen mit Vortheil Kokes an.

Das Oberharzer Hartblei enthält ausser Blei hauptsächlich

*) Kerl, die Oberharzer Hüttenprozesse. 2. Aufl. 1860.

Antimon, wenig oder gar kein Arsen, etwas Kupfer, Eisen und Zink, geringe Mengen von Silber und Schwefel. Nach Streng ist das specifische Gewicht von Clausthaler Hartblei 10,441, das von Lautenthaler 9,360. Der Bleigehalt geht von 77,36 Proc. bis 88,84 Proc.; der Antimongehalt von 8,16 Proc. bis 22,75 Proc.; der Kupfergehalt von 0 bis 0,68 Proc.; Eisen und Zink von 0 bis 0,48 Proc.

Die Abstrichfrischschlacken werden noch einmal für sich umgeschmolzen und kommen dann theils zum Abstrichfrischen, theils zur Raucharbeit.

Auf den Freiberger Hütten wird der beim Abtreiben nach Wegnahme des Abzugs fallende Abstrich in ganz ähnlicher Weise wie die Glätte verschmolzen, nur giebt man einen geringen Zuschlag von alten Bleischlacken. Ebenso wird der beim Bleiraffiniren entstehende Abstrich, sowie die vom Saigern der Schlicker vom Bleiraffiniren herrührende pulvrige, abstrichähnliche Masse, im Glättfrischofen mit Kokes unter Zuschlag von alten Bleischlacken und Kiesaftern oder auch Magneteisenstein auf Blei verfrischt, welches wiederum raffinirt und dann zu Reichblei pattinsonirt wird.

Raffiniren des Bleies.

Das auf den Hüttenwerken dargestellte Blei enthält häufig in Folge fremdartiger Beimengungen der Bleierze andere Metalle, namentlich Antimon, Arsenik, Kupfer, Eisen, Zink, von denen es, bevor es als reines Blei in den Handel gebracht werden kann, so viel als möglich gereinigt werden muss.

Einfachere Reinigungsverfahren bestehen darin, dass man das flüssige Blei längere Zeit mit grünen Holzstäben umrührt oder diese in das Bleibad einstellt. Durch die entstehende sprudelnde Bewegung kommt das Blei vielfach mit der Luft in Berührung, wodurch den Unreinigkeiten Gelegenheit zur Oxydation gegeben wird. Die oxydirten Produkte können dann, da sie sich an die Oberfläche begeben und nicht schmelzen, bequem abgezogen werden. Auch unterwirft man wohl das ausgebrachte Blei einer Saigerung entweder auf einem besonderen Saigerheerd oder auf einer dazu vorgerichteten geneigten Ebene, wobei das reine Blei abfliesst, während die

strengflüssigeren Beimischungen zurückbleiben. Treten indess jene Verunreinigungen in bedeutenderem Grade auf, so genügen diese Reinigungsmethoden nicht völlig und man ist genöthigt, durch Raffinirarbeiten in Flammöfen dem Blei die erforderliche Reinheit zu ertheilen. Man bedient sich hierzu an manchen Orten der zum Abtreiben des silberhaltigen Bleies vorhandenen Treibeheerde, häufig hat man aber auch dazu besondere Flammöfen.

Was zunächst den Gehalt an Kupfer anlangt, so ist man nach mehrseitigen Erfahrungen im Stande, den grössten Theil desselben durch vorsichtiges, langsames Einschmelzen des Bleies zu entfernen. Es bildet sich nämlich bei Anwendung einer möglichst niedrigen Temperatur an der Oberfläche des geschmolzenen Bleies eine halbgeschmolzene, musige oder schlickerartige, bleireiche Masse, in der sich der grösste Theil des Kupfers befindet, während das darunter befindliche Blei nur noch geringe Mengen davon enthält. Diese Schlicker werden abgezogen, geben beim abermaligen vorsichtigen Einschmelzen noch einen grossen Theil des darin befindlichen Bleies ab und werden endlich auf Kupfer und Blei zu Gute gemacht. Arsen und Antimon können fast vollständig durch längeres oxydirendes Schmelzen, nach Befinden unter Anwendung von Gebläseluft, entfernt werden. Ein beträchtlicher Theil dieser beiden Stoffe verflüchtigt sich, während der andere in die an der Oberfläche des geschmolzenen Bleies sich bildende, bei stärkerer Hitze schmelzende, abstrichähnliche Masse geht, die hauptsächlich aus einem Gemenge von Bleioxyd mit antimon- und arsensaurem Bleioxyd besteht und von Zeit zu Zeit entfernt wird. Eisen und Zink gehen ebenfalls bis auf äusserst geringe Mengen in diesen Abstrich mit über.

Auf Altenauer Hütte am Oberharz entfernt man beim Pattinson'schen Entsilberungsprozess den grössten Theil des im Blei befindlichen Kupfers und Antimons auf die Weise, dass man nach dem Einschmelzen des Werkbleies die auf dem geschmolzenen Metall entstandene kupferreiche Haut abzieht, hierauf etwas stärkere Hitze giebt und die Masse durch eingestellte Birkenstämme längere Zeit in sprudelnde Bewegung bringt. Es bildet sich hierbei an der Oberfläche ein in der

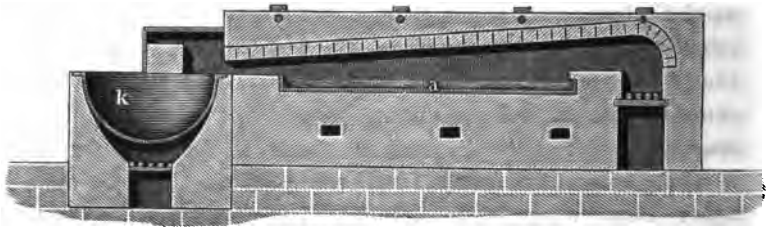
Hauptsache bleioxydhaltiges, wegen der niederen Temperatur pulverförmig bleibendes Gekrätz, welches abgezogen und für sich als Krätzblei verschmolzen wird, letzteres wird wiederum in ähnlicher Weise gereinigt und schliesslich entsilbert. Es ist hierdurch gelungen, den grössten Theil des Antimons aus dem verkäuflichen Blei zu entfernen und ebenso dessen Kupfergehalt auf ein Minimum zu reduciren. Dergleichen Blei von Altenauer Hütte enthält:

	Pb	Sb	Cu	Zn	Fe	
1)	99,955	0,016	0,017	0,009	0,003	100,000
2)	99,897	0,040	0,020	0,008	0,035	100,000
3)	99,935	0,017	0,026	0,009	0,013	100,000

Nr. 1 und 2 nach Streng; Nr. 3 nach Eich.

In England*) raffinirt man das Blei in Flammöfen von der in Fig. 23 a (Vertikaldurchschnitt) und b (Horizontaldurchschnitt) dargestellten Construction. *a* eine auf

Fig. 23 a.

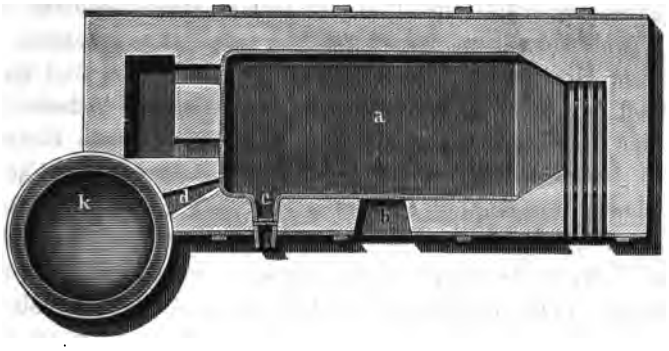


Mauerwerk und Sand ruhende gusseiserne Pfanne von 8 bis 10 Fuss Länge, 5—6 Fuss Breite und 10 Zoll Tiefe. Die 1 Fuss 8 Zoll breite Feuerung ist vom Heerde durch eine 2 Fuss breite Feuerbrücke getrennt. Die Gewölbhöhe bei der Feuerbrücke beträgt 1 Fuss 4 Zoll über dem Pfannenrande, während sie am entgegengesetzten Ende nur 8 Zoll ist. Die Verbrennungsprodukte des Brennmaterials, sowie die flüchtigen Oxydationsprodukte gelangen durch 2 Kanäle nach der Esse. Der jedesmalige Einsatz von Blei schwankt zwischen 8 und 11 Tonnen. Das sehr unreine Blei wird vorher in dem eisernen Kessel *k* eingeschmolzen und dann durch die für gewöhnlich verschlossene eiserne Rinne *d* in den Ofen gebracht.

*) Phillips, Manual of Metall. 1854. S. 496.

Die an der Oberfläche gebildete unreine Kruste wird von Zeit zu Zeit durch die Thür *b* abgezogen, das gereinigte Blei aber

Fig. 23 b.



endlich durch die Oeffnung *c*, welche entweder mit einem eisernen Pflock oder mittelst angefeuchteter Knochenasche verschlossen ist, abgelassen und in eiserne Formen gegossen. Als Kennzeichen für die Reinheit des Bleies dient eine herausgenommene, in eine eiserne Form gegossene Probe, welche beim Erkalten auf der Oberfläche eine eigenthümliche flockig krystallinische Erscheinung zeigen muss. Die Dauer der Raffinirzeit ist je nach den Verunreinigungen des Bleies verschieden und geht von 12 Stunden bis zu mehreren Tagen; bei sehr unreinen Sorten soll man sogar einige Wochen damit zubringen.

Auf den Freiberger Hütten wird dem Bleiraffinirprozess beinahe alles aus Erzen und Produkten erzeugte Blei unterworfen. Die Arbeit wird in einem Flammofen von ähnlicher Construktion wie der S. 180 u. f. erwähnte, nur von geringeren Dimensionen, ausgeführt. Der Raffinirheerd besteht entweder aus einer Masse von Thon und Chamotte oder aus einer gusseisernen mehrere Zoll starken Pfanne von der Form des Heerdes. Eine solche Pfanne hat von der Feuerbrücke bis zur Arbeitsöffnung eine Länge von 10 Fuss, an letzterer Oeffnung eine Breite von 12 Zoll, in der Mitte eine dergleichen von 7 Fuss 12 Zoll, und an der Feuerbrücke von 4 Fuss 4 Zoll. In der Mitte der einen Seite ist eine eiserne Zunge angegossen, in welcher die Stichöffnung hergestellt wird. Die

Pfanne hat in der Mitte eine Tiefe von 8 Zoll, welche nach der Stichöffnung hin um 1 bis 2 Zoll zunimmt, an den Seiten beträgt die Tiefe nur 5—6 Zoll. Auf einem solchen Heerde können gegen 100 Ctr. Blei auf einmal eingeschmolzen werden, während ein aus Masse geschlagener, etwas grösserer und tieferer Heerd zur Aufnahme von circa 130 Ctr. Blei eingerichtet ist. Zu beiden Seiten der Feuerbrücke befindet sich in der Heerdwand eine Oeffnung für die Düse. Jede Bleisorte wird langsam eingeschmolzen, die sich bildenden Schlicker, in denen das Kupfer concentrirt ist, abgezogen und hierauf bei schwachem Gebläse das Raffiniren unter steter Wegnahme von Abstrich bis zur verlangten Beschaffenheit des Bleies fortgesetzt. Beim Raffiniren des bei der Bleiarbeit erhaltenen Werkbleies (welches, bevor es zum Abtreiben kommt, erst durch den Pattinson'schen Silberconcentrationsprozess angereichert wird) sind zu 100 Ctr. 10 bis 12 Stunden Zeit erforderlich, sowie 5—6 Schffl. Steinkohlen in derselben Zeit. Beim Raffiniren des Frischbleies aus Glätte, welches noch, ehe es als Weichblei in den Handel gelangt, pattinsonirt wird, ist die Dauer der Raffinirzeit 4 bis 5 Stunden, mit einem Kohlenaufgang von 12 bis 14 Schffl. in 24 Stunden. Als Kennzeichen der gehörigen Reinheit des Weichbleies dient die Dehnbarkeit einer herausgenommenen Probe, das Verhalten auf Kohle vor dem Löthrohre (s. S. 45), sowie das spec. Gewicht. Das Weichblei kommt in Stücken von 90 bis 100 Zollpfd. Gewicht in den Handel und ist mit den Anfangsbuchstaben des Namens der betreffenden Hütte (MH und HH) bezeichnet. Das Frischblei von dem verschiedenen Gekrätz, Abstrich und Abzug vom Raffiniren, Abtreiben und Pattinsoniren, bedarf je nach seiner Unreinheit einer längern Zeit, welche beim Raffiniren von eigentlichem Hartblei zu Weichblei, sobald ersteres nicht bei der Schrotfabrikation Verwendung findet, in welchem Falle es nur bis zu einem gewissen Grade gereinigt zu werden braucht, bis zu 60 Stunden und darüber gehen kann.

Das raffinirte und pattinsonirte Freiberger Weichblei gehört mit zu den besseren Sorten des Handels. Es enthält von Verunreinigungen 0,05 bis höchstens 0,1 Proc. Kupfer, 0,02 bis 0,05 Proc. Eisen und 0,02 bis 0,1 Antimon und Arsen. Das spec. Gewicht desselben kann nach mehrfachen

Untersuchungen zu 11,369 bei 15° C. oder zu 11,362 auf 0°, auf Wasser von der grössten Dichtigkeit und auf den luftleeren Raum reducirt, angenommen werden.*)

Von Streng**) sind mehrere im Handel geschätzte Bleisorten untersucht worden, deren Zusammensetzung hier folgen mag:

	Pb	Sb	Cu	Fe	Fe	Zn
1)	99,907	0,053	0,026	0,003	0,011	100,000
2)	99,892	0,061	0,041	0,004	0,002	100,000
3)	99,952	0,007	0,026	0,006	0,009	100,000
4)	99,9800	0,0150	Spur	0,0008	0,0042	100,0000
5)	99,9660	0,0260	Spur	0,0039	0,0041	100,0000

Nr. 1. Eschweiler doppelt raffinirtes Blei. Nr. 2. Blei von Pirath und Jung. Nr. 3. Stolberger doppelt raffinirtes Blei. Nr. 4. Bestes selected englisches Blei. Nr. 5. Villacher Blei.

Anwendung des Bleies. Die Anwendungen des Bleies sind sehr mannichfach. Es dient auf den Hütten zum Ausbringen anderer Metalle, namentlich des Silbers und Goldes. Man benutzt es in Gestalt von Platten und Blech zur Anfertigung von Pfannen für Vitriole, Alaun und Schwefelsäure, sowie zur Herstellung der Bleikammern für die Fabrikation der Schwefelsäure. Man fertigt daraus Röhren, welche indess für Wasserleitungen einen Ueberzug von Zinn erhalten müssen, um das Wasser nicht bleihaltig und so der Gesundheit nachtheilig zu machen. Man benutzt es zu Kugeln und Schrot, für welchen letzteren Zweck es häufig einen Zusatz von Arsen erhält. In Legirung mit anderen Metallen wird es ebenfalls mehrfach verwendet, so z. B. giebt es mit Zinn die Legirung zu den gewöhnlichen Zinngeräthschaften, mit Antimon im Wesentlichen die Legirung zu den Buchdruckerlettern. Im Zustande des Oxydes entweder für sich oder mit Säuren verbunden, bildet es sehr viele wichtige Präparate, wie die Mennige, das Bleiweiss, den Bleizucker etc.

---

*) Wegen der von Streng für reine Bleisorten ermittelten höheren spec. Gewichte (Berg- u. hüttenm. Zeitg. 1860. Nr. 13) vergl. Berg- und hüttenm. Zeitung 1861. Nr. 4.

**) Berg- und hüttenm. Zeitg. 1859. Nr. 8.

Kupfer.

Eigenschaften. Das Kupfer ist durch seine eigenthümliche rothe Farbe ausgezeichnet. Es ist sehr hart und elastisch, stark klingend und beträchtlich zähe; lässt sich in sehr feine Blättchen strecken sowie in sehr feinen Draht ausziehen und zeigt einen glänzenden, mehr hakigen als körnigen Bruch. Nach dem Schmieden ist der Bruch sehnig mit lichtrothem Seidenschimmer. Es kommt natürlich und nach dem Schmelzen in Formen des regulären Systems vor. Das specifische Gewicht des geschmolzenen reinen Kupfers ist nach den Untersuchungen von Marchand und Scheerer 8,921, des durch Walzen erhaltenen, hierauf geschmiedeten Kupferblechs 8,952, so dass die Zunahme des Gewichts unter diesen Umständen nur sehr wenig beträgt. Das Kupfer schmilzt nach Guyton-Morveau bei 1207° C., nach Plattner bei 1173° C. und zeigt im geschmolzenen Zustande eine blaugrüne Farbe. Wird geschmolzenes Kupfer bei zu hoher Temperatur in Formen gegossen, so dehnt es sich beim Erkalten aus, es steigt, wodurch es undicht und zur weiteren Bearbeitung unbrauchbar wird. Wahrscheinlich ist diese Ausdehnung die Folge einer eigenthümlichen krystallinischen Gefügebildung. Lässt man das flüssige Metall bis zu einer gewissen Temperatur sich abkühlen und giesst es dann aus, so steigt es nicht, sondern es setzt sich vielmehr beim Erkalten in der Form zusammen. Ebenso zeigt geschmolzenes reines Kupfer die Erscheinung des Spratzens. Es scheint nämlich beim Schmelzen oder Giessen, sobald es nur eine kurze Zeit der Luft ausgesetzt ist, Sauerstoffgas zu absorbiren, welches beim Erstarren wieder entweicht. Unreines (kohle- und schwefelhaltiges) Kupfer zeigt zwar beide Erscheinungen ebenfalls, allein hier werden diese zunächst durch eine Reaction zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff oder Schwefel veranlasst.

In dem Zustande, in welchem das Kupfer durch den Schmelzprozess aus seinen Erzen gewöhnlich dargestellt wird, ist es noch mit anderen Metallen, hauptsächlich mit Eisen, Blei, Zink, Nickel, Kobalt, Antimon, Arsenik, Schwefel etc. verunreinigt. Es besitzt dann einen so geringen Grad von Festigkeit, dass es unter Hammer- und Walzwerken nicht

verarbeitet werden kann. Man nennt dieses unreine Kupfer Schwarzkupfer oder Rohkupfer. Um das Rohkupfer von den genannten Beimengungen zu befreien, muss es einem oxydirenden Schmelzprozess (dem Gaarmachen oder Raffiniren) unterworfen werden. Es ist indess nicht möglich, durch den Prozess des Gaarmachens alle jene Beimengungen abzuscheiden, ohne dass sich nicht auch ein Theil des Kupfers oxydirt. Das entstandene Kupferoxydul geht zum Theil in die Schlacke, zum Theil vereinigt es sich aber mit dem regulinischen Kupfer und bildet eine scheinbar völlig gleichartige Masse, aus der sich das Oxydul nur durch Umschmelzen, ohne Reduktionsmittel, nicht wieder entfernen lässt. Durch die Verbindung mit dem Kupferoxydul wird die Festigkeit des Kupfers in gewöhnlicher Temperatur vermindert, d. h. das Kupfer wird kaltbrüchig. Man bezeichnet solches kupferoxydulhaltiges Kupfer mit dem Namen übergaares Kupfer. Dieses Verhalten des Kupfers macht daher noch einen zweiten Reinigungsprozess desselben nöthig, welcher die Reduktion des Kupferoxyduls zum Zweck hat; man nennt diesen Prozess, welcher in einem raschen reducirenden Einschmelzen des übergaaren Kupfers besteht, das Hammergaarmachen, das erhaltene Produkt aber hammergaares Kupfer. An manchen Orten ist der Prozess des Gaarmachens von dem des Hammergaarmachens getrennt, auf anderen Hüttenwerken dagegen findet das Gaarmachen nicht als ein abgesonderter Prozess statt, sondern das Kupfer gelangt in einer ununterbrochenen Folge der verschiedenen Arbeiten in den Zustand des käuflichen reinen Kupfers. Mit Ausnahme des Kupferoxyduls vermindern alle Körper, von denen man bis jetzt sehr geringe Quantitäten in Verbindung mit dem Kupfer angetroffen hat, die Festigkeit desselben in erhöhter Temperatur in höherem Grade, als in der gewöhnlichen Temperatur, sie machen daher das Kupfer rothbrüchig. Es scheinen indess für die verschiedenartigen Beimengungen die Temperaturgrade auch sehr verschieden zu sein, bei welchen sich die Abnahme der Festigkeit am stärksten äussert.

Schwefel soll nach Karsten nur im Rohkupfer, nie im hammergaaren Kupfer vorkommen. Eisen findet sich, obwohl gewöhnlich in äusserst geringer Menge, in beinahe allen

Kupfersorten und soll das Kupfer in hohem Grade roth- und kaltbrüchig machen. Es ist indess noch nicht völlig ermittelt, welchen Einfluss ein Minimum von Eisen auf die Festigkeit des Kupfers ausübt. Zink schadet bei gewöhnlicher Temperatur wenig. In der Glühhitze wirkt ein Gehalt von 0,6 Proc. indess so nachtheilig, dass das Kupfer beim Hämmern Kantenrisse bekommt. Zinn und Wismuth verhalten sich ähnlich wie Zink, nur dass eine Beimischung von 0,25 Proc. von einem der beiden Metalle schon hinreicht, das Kupfer bedeutend rothbrüchig zu machen; bei 0,3 Proc. soll das Metall noch nicht merklich kaltbrüchig sein. Levol*) hat gefunden dass weit geringere Mengen von Wismuth der Dehnbarkeit des Kupfers Eintrag thun. Silber ist wenigstens in dem Verhältniss von 99,2 Kupfer zu 0,8 Silber, der Festigkeit des Kupfers in keiner Temperatur nachtheilig. Eine Beimischung von Blei ist in allen Temperaturen schädlich, obgleich in höhern etwas mehr als in niedern. Kupfer mit 1 Proc. Bleigehalt kann bei keiner Temperatur verarbeitet werden, 0,3 Proc. bewirkt Rothbruch und Kupfer mit 0,1 Proc. Blei ist zu feinem Blech und Draht unverwendbar. Nickel scheint bis zu 0,2 und 0,3 Proc. nicht nachtheilig zu sein. Nickeloxyd, welches zuweilen in kleinen Krystallen in und auf dem Kupfer gefunden wird, macht dasselbe spröde, so dass Blech leicht reisst. Antimon und Arsenik wirken auf das Kupfer sehr schädlich, indem sie dasselbe in allen Temperaturen spröde machen. Kommen Antimon und Nickel gleichzeitig im Schwarzkupfer vor, so bildet sich beim Gaarmachen ein eigenthümliches, das Kupfer im höchsten Grade verschlechterndes Produkt, der Kupferglimmer, welcher das Gaarkupfer vielfach durchzieht, besonders aber auf der Oberfläche der Kupferscheiben in dünnen, krystallinischen, lebhaft glänzenden Blättchen von goldgelber Farbe sich zu erkennen giebt und beim Auflösen des Kupfers in Salpetersäure zurückbleibt. Die Zusammensetzung dieses Produkts ist nach verschiedenen Analysen folgende:

---

*) Polyt. Centralbl. 1854. Nr. 14. Desgl. Berg- und hüttenm. Zeitg. 1854. S. 269.

	a	b	c	d.
Kupferoxyd	44,28	43,38	43,72	67,648
Nickeloxyd	30,61	29,23	39,50	16,101
Antimonoxyd	25,11	26,57	17,99	18,269
	100,00	99,18	101,21	102,018

a) Von Okerhütte nach Borchers. b) Von Andreasberger Hütte nach Rammelsberg. Die Zusammensetzung beider Proben sehr übereinstimmend der Formel $(\dot{C}u\ \dot{N}i)^{12}\ \ddot{S}b$ entsprechend. c) Von Altenauer Hütte nach Ramdohr. d) Von Lautenthaler Hütte nach Hahn. Letztere beiden Proben nach der Formel $(\dot{C}u\ \dot{N}i)^{18}\ \ddot{S}b$ zusammengesetzt.

Ein Gehalt an Kohlenstoff, welcher in das Kupfer, obwohl nur in geringen Mengen, gelangt, wenn dasselbe längere Zeit der reducirenden Wirkung der Kohle ausgesetzt war, macht das Kupfer äusserst rothbrüchig. Bei 0,2 Proc. bereits zerfällt es in schwacher Glühhitze unter dem Hammer und schon bei 0,05 Proc. wird es schiefrig und erhält leicht Kantenrisse. Dieser schädliche Einfluss ist zwar bei gewöhnlicher Temperatur weniger bemerkbar, bei der weiteren Verarbeitung wird indess das Kupfer ziemlich spröde. Zink-, antimon- und bleihaltiges Kupfer wird durch eine Beimengung von Kohle nicht nur rothbrüchiger, sondern auch zur Bearbeitung in allen Temperaturen unbrauchbar und es scheint überhaupt als wenn die fehlerhafte Beschaffenheit, welche das Kupfer durch geringe Beimischungen anderer Metalle erhält, durch die gleichzeitige Verunreinigung mit Kohle noch mehr hervortritt. Kupferoxydul endlich gelangt, wie schon erwähnt, bei längerem oxydirenden Schmelzen des Kupfers in mehr oder weniger bedeutenden Mengen in dasselbe und befindet sich namentlich in dem übergaaren Kupfer. Steigt der Oxydulgehalt des reinen Kupfers bis 1,1 Proc., so erhält es schon beim Verarbeiten in gewöhnlicher Temperatur Schiefer- und Kantenrisse. Bei 1,5 Proc. zeigt sich diess auch in höherer Temperatur. Sind ausser Kupferoxydul noch andere Beimengungen vorhanden, so zeigt dass Kupfer ein eigenthümliches Verhalten, das Oxydul vermindert nämlich den Rothbruch. Es ist daher für unreines Kupfer, welches durch fremdartige Beimischungen mehr roth- als kaltbrüchig wird,

das Vorhandensein einer gewissen Quantität Kupferoxydul nothwendig, damit die verschiedenen Wirkungen dieser Bestandtheile gewissermassen gegenseitig aufgehoben werden. Nach Karsten sind indess 2 Proc. Oxydul die Gränze, Percy fand in dem englischen zähen Gaarkupfer (tough pitch copper) 3 bis 3,5 Proc. Kupferoxydul. Trotz dieser Aufnahme von Kupferoxydul kann indess solches Kupfer nach der früheren Bezeichnung nicht übergaar genannt werden, es tritt vielmehr hier dieser Zustand erst dann ein, wenn es mehr Oxydul aufgenommen hat, als diejenige Quantität, bei welcher sich der Einfluss der fremdartigen Beimengungen am meisten vermindert zeigt. Das Kupfer scheint übrigens eine ziemliche Quantität Oxydul aufnehmen zu können, in absichtlich höchst übergaar gemachten fand Rammelsberg 15—19 Proc. Oxydul.

Farbe, Glanz und Textur des Kupfers geben gewöhnlich die Kennzeichen zur Beurtheilung der Beschaffenheit desselben ab. Von fremden Metallen reines hammergaares Kupfer, welches auch weder Oxydul noch Kohle enthält, zeigt im gegossenen Zustande auf der Bruchfläche eine reine kupferrothe Farbe, zackiges Gefüge und vollkommenen Metallglanz; geschmiedet, wird der Bruch sehnig, allein die einzelnen Sehnen dürfen nicht bestimmt zum Vorschein kommen, sondern eine in Glanz und Farbe ganz gleichartige Masse vorstellen. Der Glanz ist zwar rein metallisch, muss aber bei einfallendem Lichte seidenartig, und bei zurückgeworfenem Lichte matt erscheinen, die Farbe ist mehr lichtroth, fast rosenroth. Unreines Kupfer, welches jedoch weder Oxydul noch Kohle enthält, zeigt eine unreine Kupferfarbe, niemals ein zackiges, sondern mehr ein schuppig körniges Gefüge; der Glanz kann zwar völlig metallisch sein, allein man bemerkt stets eine grosse Mattigkeit des reflectirten Lichtstrahls. Im geschmiedeten Zustande besitzt es niemals eine reine lichtrothe Farbe und ein sehniges Gefüge, sowie Seidenglanz, sondern stets eine schmuzig rothe Farbe, eine schuppige Textur und schwachen Glanz. Uebergaares reines Kupfer trägt alle Kennzeichen des hammergaaren unreinen Kupfers. Beide zeigen auf dem Bruche eine mehr ziegelrothe Farbe und ein mattes Ansehen; im geschmiedeten Zustande lassen sich die einzelnen Sehnen deutlich

unterscheiden und entbehren ebenfalls des Glanzes. Je mehr der Oxydulgehalt des Kupfers zunimmt, desto mehr verliert sich die ziegelrothe Farbe und eine bräunlichrothe kommt zum Vorschein, das Gefüge wird schuppig und der Glanz verschwindet fast gänzlich; dasselbe zeigt sich nach dem Schmieden, nur dass die vereinzelten Sehnen noch stärker hervortreten. Kohlehaltiges Kupfer zeigt im gegossenen Zustande einen ausgezeichnet grobkörnig, zackigen Bruch; die rothe Farbe erhält einen um so stärkeren gelblichen Schimmer, je mehr Kohle vorhanden ist, und der Glanz ist verhältnissmässig stark metallisch. Im geschmiedeten Zustande ist solches Kupfer sehr gleichartig sehnig und behält seinen starken Glanz und seine Farbe.

Von den Kupfererzen und dem Probiren derselben.

Erze. Das Kupfer kommt in der Natur sowohl gediegen als auch mit anderen Stoffen verbunden vor. Diejenigen Verbindungen, welche wegen ihres häufigeren Vorkommens das meiste Interesse für den Hüttenmann haben, sind die mit Schwefel und mit Sauerstoff, und man kann daher diese eigentlichen Kupfererze eintheilen in geschwefelte (kiesige) Erze und oxydirte (ockrige) Erze.

1) Geschwefelte Erze. Unter diesen kommen namentlich in Betracht:

Kupferglanz, $\dot{Cu}$ mit 79,8 Proc. Cu.

Kupferindig, $\dot{Cu}$ mit 66,4 Proc. Cu.

Buntkupfererz, $\dot{Cu}^3\,\dddot{Fe}$ mit 55,6 Proc. Cu, meist aber mit mehr oder weniger Kupferglanz und Kupferkies gemengt und verbunden.

Homichlin, $\dot{Cu}^3\,\dddot{Fe} + 2\,\dot{Fe}$ mit 44,2 Proc. Cu.

Kupferkies, $\dot{Cu}\,\dddot{Fe}$ mit 34,5 Proc. Cu.

Bournonit, $\dot{Cu}^3\,\ddot{Sb} + 2\,\dot{Pb}^3\,\ddot{Sb}$ mit 13,0 Cu und 42,5 Proc. Pb.

Fahlerz, $(\dot{Cu}\,\dot{Fe}, \dot{Zn}, \dot{Ag}, \dot{Hg})^4\,(\ddot{Sb}, \ddot{As})$. Der Kupfergehalt der Fahlerze (mit Hinzurechnung des Weissgültigerzes

und Tennantits) geht von 15 bis circa 50 Proc., je nachdem mehr oder weniger andere Metalle darin enthalten sind. Die silberleeren erreichen den höchsten Kupfergehalt, in den silberreichsten (31 Proc. Ag) sinkt derselbe bis auf 15 Proc. Der Quecksilbergehalt geht von 0,5 Proc. bis 17,2 Proc.

Enargit, $\dot{Cu}^3 \overset{\cdot\cdot}{As}$ mit 48,3 Proc. Cu. Zuweilen geringe Mengen von $\dot{Zn}$, $\dot{Fe}$ und $\overset{\cdot\cdot}{Sb}$ enthaltend.

2) Oxydirte Erze. Die wichtigsten sind:

Rothkupfererz, $\dot{Cu}$ mit 88,8 Proc. Cu.

Malachit, $\dot{Cu}\,\ddot{C} + \dot{Cu}\,\dot{H}$ mit 57,4 Proc. Cu.

Kupferlasur, $2\,\dot{Cu}\,\ddot{C} + \dot{Cu}\,\dot{H}$ mit 55,2 Proc. Cu.

Oxydirte Kupfererze werden nur an wenig Orten für sich verarbeitet, bei weitem häufiger sind die geschwefelten Erze Gegenstand der Zugutemachung, mit denen allerdings auch nicht selten oxydirte Erze zusammen vorkommen, jedoch in so geringer Quantität, dass gewöhnlich darauf bei der Verschmelzung keine besondere Rücksicht genommen wird.

Probirverfahren. Die Bestimmung des Kupfers in Erzen und Produkten erfolgt auf trocknem und auf nassem Wege.

A. Bestimmung auf trocknem Wege. Je nachdem die Substanz das Kupfer im geschwefelten, oxydirten oder metallischen Zustand, in grösserer oder geringerer Menge enthält, erleidet das hierbei einzuschlagende Verfahren Abänderungen.

1) Schwefelhaltige kupferreichere Verbindungen können nach dem deutschen und englischen Verfahren probirt werden.

Bei dem deutschen Verfahren wird 1 Probircentner der Probe entweder mit 2 Volumtheilen Holzkohlenpulver oder 25 Proc. vom Gewicht des Erzes reinem Graphit gemengt und auf einem mit Röthel ausgestrichenen Thonscherben (S. 48, Fig. 6) in einer schwach glühenden Muffel so lange geröstet, bis keine schweflige Säure mehr wahrzunehmen ist. Die geröstete Substanz wird hierauf feingerieben, nochmals mit 5 Proc. Graphitpulver vermengt und wiederum geröstet; sie muss dann ein erdiges mattes Ansehen ohne Beimengungen von Graphit

zeigen und wird hierauf in einer Probirtute mit den nöthigen Zuschlägen auf Schwarzkupfer verschmolzen. Diese Zuschläge bestehen entweder in schwarzem Fluss oder einem Gemenge von Pottasche und Mehl (S. 48), im Gewicht von 2 bis 3 Probircentnern, 25 bis 30 Pfd. Boraxglas und ebensoviel bleifreiem Glase, wenn die Substanz keine strengflüssigen Bestandtheile enthält, sowie endlich einer geringen Menge von Antimonoxyd oder Blei zur besseren Ansammlung des Kupfers, im Fall diese Bestandtheile nicht schon in der Substanz befindlich sind. Die zusammengemengte Beschickung erhält eine Decke von gereinigtem Kochsalz. Die Tute wird entweder in einer Muffel oder einem Zugofen einem $^3/_4$stündigen, starken Feuer ausgesetzt. Nach dem Zerschlagen der Tute muss sich am Boden derselben, unter einer gleichförmigen, glasigen Schlacke ein gutgeflossener Schwarzkupferkönig zeigen, ohne die mindeste Schicht Stein oder Lech an seiner Oberfläche. Zur Entfernung der in das Schwarzkupferkorn mit übergegangenen fremden, metallischen Bestandtheile, wird dasselbe dem Gaarmachen unterworfen. Das Korn wird zu dem Ende entweder auf einem flachen Thonscherben mit etwas Borax und nach Befinden Blei, oder auf einer aus Knochen- oder Holzasche angefertigten Kapelle unter bloser Anwendung von Blei, bei hoher Temperatur einem oxydirenden Schmelzen unterworfen, wobei die fremden Metalle sich oxydiren und verschlacken, während das Kupfer bei gehöriger Vorsicht ziemlich vollständig zurückbleibt. Der König muss eine reine Kupferfarbe zeigen, duktil sein und auf dem Bruche gleichförmig körnig und rosaroth erscheinen. Ein nicht gaarer König ist zwar aussen roth, auf dem Bruche aber grau, ein übergaarer dunkelroth und spröde. Beim Gaarmachen ist übrigens ein Kupferverlust unvermeidlich, so erscheint auf dem Scherben in der unmittelbaren Nähe des Korns die Schlacke jederzeit von Kupferoxydul roth gefärbt und man rechnet deshalb bei beiden Arten des Gaarmachens eine durch Erfahrung bestimmte Menge Kupfer zu; z. B. beim Gaarmachen auf den Scherben auf 10 Pfund verschlackte Legirung von Kupfer und Blei, 1 Pfd. Kupfer. Gold und Silber bleiben beim Kupfer zurück und müssen, wenn sie in beträcht-

licher Menge (von mindestens 0,5 Proc. an) vorhanden sind, vom Gewicht des Königs abgezogen werden.

Bei der englischen Probe*) wiegt man von dem zu probirenden Erze 400 grains (circa 25,9 Gramm) ein. Ist das Erz sehr kiesig, so röstet man die abgewogene Menge einige Zeit in halbkugelförmigen Tiegeln, ist dagegen der Schwefelgehalt gering, so verschmilzt man ohne Weiteres die abgewogene Menge mit Borax, Flussspath und Kalk, von jedem einen Spatel (von 84 Millimtr. Durchmesser) voll, in einem Thontiegel auf Rohstein, nachdem man noch auf die Beschickung eine Decke Kochsalz gegeben hat. Obigen Zuschlägen fügt man noch etwas Salpeter hinzu, wenn das kiesige Erz nicht genug geröstet ist, während man etwas Schwefel und Weinstein zugiebt, wenn die Röstung zu weit getrieben wurde. Der Zusatz von Salpeter geschieht auch, wenn man wegen eines geringen Schwefelgehaltes die Röstung vermeiden will, ebenso erfolgt ein Zusatz von Schwefel und Weinstein, wenn das Erz oxydirt ist, oder sehr niedrige Schweflungsstufen enthält. Gegen Ende der Schmelzung, (welche im Ganzen etwa 20 Minuten dauert) wenn aus dem Tiegel eine blaue Flamme entweicht, fügt man 1 Spatel Schwefel und $^1/_2$ Spatel Weinstein hinzu, sowie einige Minuten später etwas Salz und weissen Fluss**), um die Ansammlung des Regulus zu begünstigen. Nach beendigter Schmelzung wird der Inhalt des Tiegels in ein Giessblech entleert. Aus dem Ansehen des Königs kann man das Gelingen der ersten Operation bemessen. Ist derselbe braunfarbig und matt, so enthält er in Folge einer zu geringen Röstung oder eines nicht hinlänglichen Salpeterzusatzes zu viel Eisen und weniger als 40 Proc. Kupfer; der hohe Eisengehalt aber würde sich nicht ohne starken Kupferverlust entfernen lassen. Ein König mit 80 Proc. Kupfer und von glänzender, graublauer Farbe ist ebenfalls unbrauchbar, da bei so hohem Gehalte stets ein Theil Kupfer in der Schlacke zurückbleibt. Der Rohstein wird hierauf vorsichtig zerrieben und in einem Tiegel, wie das Erz, jedoch so voll-

*) Berg- u. hüttenm. Zeitung 1859. Nr. 9 u. f.

**) Durch Verpuffen eines Gemenges von 3 Volumth. Weinstein, 2 Volumth. Salpeter und wenig Kochsalz erhalten.

ständig als nur möglich, geröstet. Das Geröstete wird unter Zuschlag von $^1/_4$ Spatel Salpeter, $^1/_2$ Spatel Borax, $^1/_8$ Spatel Kohle, 1 Spatel trocknem Salz und bei einem mittleren Gehalte noch unter Zusatz von 2 Spatel Weinstein und einer Decke von feuchtem Salz auf Schwarzkupfer verschmolzen. Kurz vor dem Herausnehmen des Tiegels wirft man etwas weissen Fluss in denselben und giesst hierauf den Inhalt auf ein Giessblech aus. Das erhaltene Schwarzkupfer kommt zur Raffination in einem bereits glühenden Tiegel mit einem Spatel voll weissen Fluss und 2 Spatel trocknem Kochsalz zur Verschlackung resp. Verflüchtigung der dem Kupfer noch beigemengten fremden Metalle. Die ganze Operation dauert 5 bis 6 Minuten. Nach dem Ausgiessen und Ausschlacken prüft man das Korn unter den Hammer und bringt es nöthigenfalls, was übrigens häufig vorkommt, nochmals mit einer neuen Quantität Fluss und Salz in den Tiegel zurück. Nach diesem zweiten Raffiniren ist das Korn meist genügend rein. Alle Schlacke vom Schwarzkupferschmelzen und Raffiniren wird endlich mit etwas Weinstein und einer höchst geringen Menge Kohle zusammengeschmolzen, das erhaltene kleine Korn aber, wenn nöthig, ebenfalls raffinirt, hierauf aber mit dem Hauptkorn zusammen ausgewogen. Die englische Probe ist mit nicht unbedeutenden Verlusten verbunden, giebt aber zur Feststellung des Handelswerthes des untersuchten Erzes ein gutes Anhalten, da der Verlust bei der Probe, je nach der grösseren oder geringeren Reinheit des Erzes, den bei der Verhüttung aus demselben Grunde entstehenden, ziemlich nahe kommt.

2) In schwefelhaltigen kupferärmeren Erzen und Produkten bestimmt man den Kupfergehalt auf die Weise, dass man eine Anzahl Probircentner abwiegt, mit 15 bis 20 Proc. reinem Schwefelkies (sobald das Erz nicht selbst in hinreichender Menge davon enthält) mengt, und mit 50 bis 100 Proc. Borax unter einer Kochsalzdecke in einer Tute schmilzt. Der erhaltene Rohsteinkönig, in welchem sich der Kupfergehalt concentrirt befindet, wird hierauf der Probe auf Kupfer, wie oben erwähnt, unterworfen.

3) Oxydirte Verbindungen. Man unterwirft dieselben sofort einer reducirenden Schmelzung, sobald nicht ein gleichzeitiger geringer Schwefelgehalt oder die Anwesenheit schäd-

licher Säuren (Schwefelsäure, Arsensäure) eine Röstung nothwendig macht. Kupferärmere Verbindungen verschmilzt man am zweckmässigsten mit einem Zuschlag von Schwefelkies auf Rohstein, welcher geröstet und überhaupt wie ein geschwefeltes Kupfererz weiter behandelt wird.

4) Kupferhaltige Legirungen. Von diesen Legirungen werden diejenigen, welche Zink, Antimon, Arsen, Eisen, Blei enthalten, wie ein beim reducirenden Schmelzen erhaltenes Kupferkorn gaar gemacht. Der Gehalt des Kupfers in seiner Verbindung mit Zinn lässt sich auf trocknem Wege nicht genau bestimmen, ebenso ist bei beträchtlichem Kobalt- und namentlich Nickelgehalt des Kupfers mit dem gewöhnlichen Verfahren ein zuverlässiges Resultat nicht zu erreichen, vielmehr werden derartige Verbindungen am sichersten nach einem beim Nickel angegebenen Verfahren probirt.

Mit Hülfe des Löthrohrs*) lässt sich ein Kupfergehalt in Erzen, Produkten und Legirungen mit grosser Genauigkeit bestimmen. Ist die Substanz keine Legirung, enhält aber Schwefel, Arsen, oder Antimon, so wird sie zunächst einer Röstung unterworfen und deshalb 1 Löthrohrctr. (0,1 grm.) entweder mit dem 3fachen Volumen Kohlenstaub oder 20 bis 30 Milligr. reinem Graphit gemengt und in derselben Weise behandelt, wie bereits S. 51 mitgetheilt. Die geröstete Probe und ebenso diejenige, bei welcher eine Röstung nicht erforderlich war, wird mit 100 Milligr. Soda, 50 Milligr. Boraxglas und 30 bis 50 Milligr. Probirblei (sobald nicht Antimon, Wismuth oder Zinn vorhanden sind, oder die Substanz selbst bleihaltig ist) gemengt, in einen Sodapapiercylinder gepackt und in einer etwas ausgeweiteten cylindrischen Vertiefung auf dem Querschnitt einer Holzkohle oder in einem besonderen Kohlentiegelchen mit einer gut reducirend wirkenden Flamme so lange geschmolzen, bis Schlacke und Schwarzkupferkorn sich neben einander befinden und namentlich die Schlacke nach öfterem Drehen und Neigen der Kohle frei von Metallkörnern sich zeigt. Die Probe ist dann, wenn auch das Korn eine licht bleigraue Farbe hat und keine (grauschwarze) Schicht Stein sich auf demselben wahrnehmen lässt, so weit gelungen.

*) Plattner, die Probirkunst mit dem Löthrohr 1853. S. 589.

Sehr kupferarmen Substanzen setzt man ein genau gewogenes Goldkorn von 50 bis 80 Milligr. Schwere zu, mit welchem sich das Kupfer verbindet. Das Gaarmachen des bleiischen Schwarzkupferkörnchens geschieht mittelst Borsäure in einer kleinen Vertiefung auf Kohle. Man schmilzt das Körnchen mit einer kräftigen Reduktionsflamme schnell ein und leitet hierauf die blaue Flamme mehr auf die Borsäure, während man das Korn auf der einen Seite stets mit der Kohle in Berührung lässt. Das entstehende Bleioxyd geht mit den beim Kupfer befindlichen, ebenfalls sich oxydirenden Metallen in die Borsäure über. Sobald das Metallkorn eine grünliche Farbe annimmt, bedeckt man dasselbe mit der Flamme, um den Oxydationsprozess etwas langsamer vor sich gehen zu lassen, bis es endlich durch seine blaugrüne Farbe den richtigen Grad der Gaare anzeigt, worauf man es aus der Schlacke nimmt und Farbe, Geschmeidigkeit und Textur prüft. Verschlacktes Kupfer kann leicht durch reducirende Behandlung der Borsäure wieder erhalten werden, wobei sich kein Blei mit reducirt, wenn die Borsäure nicht mit Bleioxyd übersättigt ist. War man genöthigt, ein Goldkorn zuzusetzen, so müssen die ausser Kupfer mit übergegangenen, oxydirbaren Metalle ebenfalls durch Behandeln mit Borsäure entfernt werden. Metallverbindungen, welche Blei, Wismuth, Zink, Antimon und Zinn enthalten, werden in folgender Weise mit dem Löthrohr probirt. Bleihaltiges Kupfer, in welchem der Bleigehalt sehr überwiegend ist, wird am zweckmässigsten in zwei Abtheilungen gaar gemacht. Die Verbindung mit Wismuth behandelt man für sich auf Kohle bis der grösste Theil des Wismuths sich verflüchtigt hat und macht dann das Korn mit etwas Blei vollends gaar. Zink lässt sich durch Zusatz von Blei und Gaarmachen völlig vom Kupfer trennen. Die Verbindung des Kupfers mit Antimon, wie sie z. B. beim Probiren antimonischer Fahlerze erhalten wird, kann durch längeres vorsichtiges oxydirendes Schmelzen auf Kohle, völlig vom Antimongehalt befreit werden. Zinnhaltiges Kupfer (Bronce, Glocken-, Kanonengut) wird mit einem Gemisch von 100 Thl. Soda, 50 Thl. Boraxglas und 30 Th. Kieselerde auf Kohle zusammengeschmolzen. Man nimmt 45 bis 50 Milligr. der Legirung und circa 60 Milligr. von dem genannten Gemenge. Bei vorsich-

tigem oxydirenden Blasen, ähnlich wie beim Gaarmachen, kann das Zinn als Oxyd ohne bemerkenswerthen Kupferverlust verschlackt werden. Legirungen von Kupfer und Nickel lassen sich nicht hinreichend genau mittelst Blei und Borsäure probiren, bei Weitem genauer geschieht dies durch das beim Nickel erwähnte Verfahren.

B. Bestimmung auf nassem Wege. Von den verschiedenen Methoden, das Kupfer auf nassem Wege zu bestimmen, mögen hier nur diejenigen Erwähnung finden, welche durch Einfachheit und leichte Ausführbarkeit besonderes Interesse für den praktischen Hüttenmann haben. Es ist dies

1) die von Kerl*) modificirte schwedische Kupferprobe. 1 Probirctr. feingeriebene Substanz wird mit möglichst wenig Königswasser in der Wärme zersetzt und hierauf mit einigen Tropfen Schwefelsäure bis fast zur Trockniss eingedampft. Die noch feuchte Masse wird mit Wasser aufgeweicht und filtrirt, aus dem heiss zu haltenden Filtrat aber das Kupfer durch eingelegte Eisendrahtstifte ausgefällt. Das Ende der Operation wird durch Farbloswerden der Lösung angezeigt und dadurch, dass ein eingetauchter blanker Eisendraht sich nicht mehr mit einem bräunlichen Ueberzug von met. Kupfer bedeckt. Das ausgefällte Kupfer wird in dem Glase mehrmals mit heissem Wasser ausgesüsst und durch Umkippen des mit Wasser gefüllten Gefässes in eine Porzellanschale gebracht, die Stifte aber in der Schaale durch Reiben mit dem Finger völlig vom Kupfer befreit. Man wäscht das Kupfer mehrmals mit heissem Wasser, trocknet es dann bei gelinder Wärme und wiegt es. Anstatt des Eisens kann man sich auch des gereinigten Zinks zum Ausfällen bedienen. Auch kann man das ausgefällte feinzertheilte Kupfer durch Glühen an der Luft in Oxyd verwandeln und aus diesem den Kupfergehalt berechnen (100 Kupferoxyd enthalten 79,86 Kupfer). Silber und Blei bleiben bei dieser Probe im ungelösten Rückstande. Ein Gehalt des Probirguts an Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan und Zink schadet ebenfalls nichts, dagegen wird das Verfahren bei Anwesenheit von Antimon, Arsen, Zinn und Wismuth umständlich, da diese Metalle vor der Ausfällung des Kupfers entfernt

*) Berg- und hüttenm. Zeitg. 1854, S. 35. 1855, S. 33.

werden müssen. Es geschieht dies durch Versetzen der ursprünglichen Lösung mit Schwefelnatriumauflösung und Digeriren damit. Antimon, Arsen und Zinn werden als Schwefelmetalle in Lösung gebracht. Die zurückbleibenden Schwefelverbindungen lösst man in Salpetersäure, übersättigt mit kohlens. Ammoniak, wodurch Wismuth abgeschieden wird, säuert die abfiltrirte ammoniakalische Kupferlösung mit Schwefelsäure an und fällt aus dieser das Kupfer durch Eisen oder Zink.

2) Titrirmethode von Pelouze.*) Dieselbe beruht darauf, dass das Kupfer aus seiner ammoniakalischen Lösung durch Schwefelnatriumlösung völlig niedergeschlagen werden kann, wobei die Beendigung der Fällung des Kupfers durch die vollständige Entfärbung der blauen Flüssigkeit angezeigt wird. Sind freilich in dem Probirgute andere Metalle enthalten, welche ebenfalls in die ammoniakalische Lösung mit übergehen und daraus durch Schwefelnatriumlösung niedergeschlagen werden, so ist das Ende der Reaktion unsicher. Bei dem Zusatz von Schwefelnatriumlösung muss man die Kupferlösung bis auf circ. 70 bis 80° C. erhitzen, wobei sich eine constante Verbindung von 5 $\dot{Cu}$ + $\dot{Cu}$ bildet (5 $\dot{Na}$ + 6 $\dot{Cu}$ = 5 $\dot{Cu}$ + $\dot{Cu}$ + 5 $\dot{Na}$). Man zersetzt, je nach dem grösseren oder geringeren Kupfergehalte der Substanz, 1 bis 5 gr. derselben mittelst Königswasser, fügt Ammoniak im Ueberschuss hinzu und filtrit die Lösung in einen Glaskolben, in welchem auch die Titrirung vorgenommen wird. Grössere Mengen von Niederschlag, welche viel Eisenoxyd und Thonerde enthalten, lösst man am zweckmässigsten in einigen Tropfen Salpetersäure auf und filtrirt nochmals, um die in diesem Falle zurückgebliebene geringe Menge Kupfer nicht zu verlieren. Man darf indess keine zu grossen Flüssigkeitsmengen erhalten, da diese das Titriren erschweren und zu Ungenauigkeiten Veranlassung geben können. Die Schwefelnatriumlösung wird am besten so weit verdünnt, dass 50 bis 60 Cubikcent. 1 Gramm Kupfer ausfällen, die ammoniakalische Flüssigkeit aber erhitzt man,

*) Ann. de chim. et de phys. 3. Sér. T. XVI. p. 426 und T. XVII. p. 393. Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. 56, S. 364 u. Bd. 60. S. 372. Berg- u. hüttenm. Zeitg. 1861, S. 88.

wie schon erwähnt, bis auf 70 bis 80° C., um die constante Verbindung von Schwefelkupfer mit Kupferoxyd zu bilden. Die Schwefelnatriumlösung giesst man aus einer in Zehntel-Cubikcentimeter getheilten Bürette vorsichtig nach und nach unter häufigem Schwenken des Kolbens zu. Ist die blaue Farbe verschwunden und wird durch Hinzusatz eines neuen Tropfens Schwefelnatrium kein Niederschlag mehr hervorgebracht, so ist die Probe beendigt, und man berechnet aus der verbrauchten Anzahl Cubikcent. Schwefelnatriumlösung den Kupfergehalt der untersuchten Substanz.

3) Titrirmethode mittelst Cyankalium nach Mohr*). Diese Methode gründet sich darauf, dass durch Zusatz einer Lösung von Cyankalium zu einer Lösung des Kupferoxyds in Aetzammoniak die blaue Färbung der letzteren allmählig verschwindet und beim Hinzubringen des letzten Tropfens in farblos übergeht. Anstatt des Aetzammoniaks ist von Fleck**) das kohlensaure Ammoniak empfohlen worden, da bei Anwendung von Aetzammoniak das aus dem Cyankalium zur Hälfte frei werdende Cyan (das Kupfer wird zu Kupfercyanür) unter Bildung von Cyanammonium und cyansaurem Ammoniak rückwirkend auf die Kupferbestimmung und die verwendete Cyankaliummenge ist. Die auf Kupfer zu untersuchende Substanz wird, wie früher erwähnt, zersetzt, die Flüssigkeit etwas verdünnt, filtrirt und mit anderthalbkohlensaurem Ammoniak im Uebersehuss erwärmt, wenn nöthig, wiederum filtrirt, hierauf aber mit Cyankaliumlösung titrirt. Letztere ist am zweckmässigsten von einer solchen Stärke, dass 1 Cubikcent. 5 bis 6 Milligr. Kupfer entspricht. Da das Verschwinden der blauen Färbung, zumal bei verdünnten Kupferlösungen, nur schwierig wahrgenommen werden kann, so ist ebenfalls von Fleck der Zusatz von zwei Tropfen einer verdünnten Lösung von Ferrocyankalium zur ammoniakalischen Kupferlösung empfohlen worden. Mit dem Momente, wo das Kupferammoniakdoppelsalz zerstört ist, färbt sich die Flüssigkeit roth vom gebildeten Ferrocyankupfer, mit dem Zusatz des

*) Mohr, Lehrb. der chemisch-analyt. Titrirmethode. II. Abth. S. 91.
**) Bergwerksfreund, Bd. XXII, S. 452.

letzten Tropfens Cyankaliumlösung aber verschwindet diese Färbung und die Flüssigkeit erscheint farblos. Zink, Kobalt, Nickel, Mangan dürfen nicht anwesend sein und muss in diesem Falle das Kupfer durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, das Schwefelkupfer zersetzt und die Flüssigkeit titrirt werden. Auch Silber und Quecksilber muss man vorher entfernen, Antimon und Arsen sind dagegen nicht nachtheilig.

4) Die colorimetrische Probe von Heine*) sowie die von Jacquelin**) und v. Hubert***). Diese Proben gründen sich auf die Vergleichung der blauen Färbung gleich dicker Schichten der zu prüfenden kupferhaltigen ammoniakalischen Probeflüssigkeit mit einer dem Kupfergehalte nach bekannten, ebenfalls ammoniakalischen Normalflüssigkeit. Ganz besonders ist die Heine'sche Bestimmungsweise zur Ermittlung sehr geringer Gehalte geeignet. Heine benutzt 4 Musterflüssigkeiten mit 1, 2, 3 und 4 Probirloth Kupfer auf 1 Unze (2 Loth Handelsgewicht) oder 0,001, 0,002, 0,003 und 0,004 Gramm auf je 25 Cubikcentim. ammoniakalischer Flüssigkeit. Die kupferhaltige Substanz wird mit Säure oder auf eine andere geeignete Weise zersetzt, die Lösung entweder sofort oder nachdem das Kupfer durch Schwefelwasserstoffgas, Eisen oder Zink ausgefällt und wieder gelöst ist, mit Aetzammoniak stark übersättigt, der hierbei etwa entstehende Niederschlag noch längere Zeit und unter öfterem Umrühren in gelinder Wärme digerirt und abfiltrirt. Das Volumen der Lösung wird hierauf in graduirten Gefässen gemessen und die Intensität der Farbe mit einer der oben angegebenen Musterflüssigkeiten verglichen und bestimmt. Aus dem gemessenen Volumen und der durch Vergleichung gefundenen Intensität wird der Kupfergehalt leicht durch Rechnung gefunden. Die Gläser zur Auf-

*) Bergwerksfreund Bd. I. S. 33. Bd. XVII. S. 405.

**) Dingler's polyt. Journal Bd. 112. S. 38. — Erdm. Journ. für p. Ch. Bd. 46. S. 174. — Bergwerksfrd. Bd. II, S. 300.

***) A. v. Hubert, Anleitung durch Colorimetrie den Kupfergehalt von Erzen und Produkten schnell und genau zu ermitteln. Wien 1852. Jahrb. der k. k. geol. Reichsanstalt 1850. Nr. 3. S. 415, 562. — Berg- und hüttenm. Zeitg. 1849. S. 667; 1851, S. 804. — Bergwerksfr. Bd. XIII. S. 81; Bd. XV, S. 142; Bd. XVII, S. 405.

bewahrung der Musterflüssigkeiten, sowie diejenigen, in welchen die Vergleichung der Probeflüssigkeit vorgenommen wird, haben am zweckmässigsten einen oblongen Querschnitt. Die Gläser fassen circa 3 Lth. Flüssigkeit und sind etwa 2" lang, $2^1/_2$" hoch und 1" breit bei etwa $^1/_8$" Wandstärke. Bei thonerde- und eisenhaltigen Substanzen, welche nach dem Hinzufügen von Ammoniak Niederschläge geben, die stets Kupfer zurückhalten, muss das Kupfer aus der ursprünglichen Lösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällt und das Schwefelkupfer wieder durch Salpetersäure gelöst werden. Es wird dann diese ammoniakalisch gemachte Lösung der Titrirung unterworfen. Ebenso muss dieser Weg eingeschlagen werden, wenn Nickel, Kobalt und Mangan vorhanden sind.

Hinsichtlich der Proben von Jacquelin und v. Hubert muss auf die betreffenden Aufsätze verwiesen werden, ebenso bezüglich des von A. Müller*) bei dieser Probe wegen der durch unmittelbare Beschauung leicht entstehenden Unsicherheiten der Farbenvergleichung in Anwendung gebrachten Complementair-Colorimeters.

Gewinnungsmethoden des Kupfers.

Die Gewinnung des Kupfers aus seinen Erzen erfolgt entweder auf trocknem oder auf nassem Wege. Der bei Weitem grösste Theil der Erze wird indess im Wege des Schmelzprozesses verarbeitet, da man den sogenannten nassen Weg nur in besonderen Fällen mit Vortheil anwenden kann.

I. Zugutemachung der Kupfererze auf trocknem Wege.

A. Verschmelzung geschwefelter Erze.

Das Kupfer wird aus den geschwefelten Erzen in einer Reihenfolge von Röst- und Schmelzprozessen dargestellt, deren grössere oder geringere Ausdehnung durch die Beschaffenheit der zum Verschmelzen kommenden Erze bedingt ist. Die

*) Das Complementair-Colorimeter von Dr. A. Müller, Chemnitz 1854. — Erdm. Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 60. S. 474. — Bergwerksfrd. Bd. XVII. 406. Bd. XVIII, 18, 101, 117; XIX. 1.

Grundzüge des Verfahrens treten am deutlichsten bei der Zugutemachung eines (gold- und silberfreien), reinen kiesigen Erzes hervor, welches neben Schwefelkupfer, nur mehr oder weniger Schwefeleisen und erdige Bestandtheile enthält. Das Erz wird zunächst zur Oxydation, resp. Verflüchtigung der fremden Bestandtheile einer Röstung, hierauf aber einer Schmelzung unterworfen, wobei eine wegzustürzende Schlacke und ein Stein erfolgen, der als ein angereichertes Erz ohne erdige Gangarten betrachtet werden kann, in welchem das Schwefelkupfer aber immer noch mit einer grösseren oder geringeren Menge Schwefeleisen verbunden ist. Durch eine Röstung dieses Steins werden beide Metalle zum grössten Theil in den Zustand von Oxyden übergeführt und in einer darauf folgenden Schmelzung unter den Einfluss reducirender und solvirender Agentien das Kupfer als ein, wenn auch noch unreines Produkt (Roh- oder Schwarzkupfer) dargestellt, welchem endlich durch eine letzte Operation, das Gaarmachen, die erforderliche Reinheit ertheilt wird.

Nicht immer freilich befinden sich die Hütten in dem günstigen Falle, in der angedeuteten Weise ihren Schmelzprozess durchzuführen, häufig nöthigt das Vorhandensein schädlicher Bestandtheile in den Erzen zu einer Abänderung des Verfahrens, welche hauptsächlich darin besteht, dass mit dem erhaltenen Stein zur völligen Abscheidung jener Stoffe dieselben abwechselnden Prozesse des Röstens und Schmelzens ein-, oder nach Befinden mehrmals wiederholt werden, ehe man ihn auf Schwarzkupfer verschmilzt. Ebenso erleidet das Verfahren einige Abänderung, wenn man einen Silbergehalt der Erze mit auszubringen beabsichtigt. Die nachfolgende speciellere Betrachtung des Kupferschmelzprozesses wird Gelegenheit geben, ausführlicher hierauf zurückzukommen.

Die Schmelzprozesse werden in Schacht- und Flammöfen ausgeführt. Bei der Verschmelzung in Flammöfen benutzt man als reducirendes Agens für das oxydirte Kupfer, den Schwefel, welcher immer noch in den gerösteten Erzen oder Produkten vorhanden ist, beim Schachtofenprozess tritt auch noch die Kohle, mit welcher die Beschickung im Ofen geschichtet ist, als Reduktionsmittel hinzu. Die Anwendung der Flammöfen war früher beinahe ausschliesslich auf England

beschränkt, man hat aber in neuerer Zeit an verschiedenen Orten den Schachtofenprozess mit dem Flammofenprozess auf erfolgreiche Weise vereinigt.

a) Verschmelzung in Schachtöfen.

Wie bereits erwähnt, ist die Röstung der erste Prozess, welchem die kiesigen Erze unterworfen werden. Man bezweckt damit sowohl die Entfernung der flüchtigen Stoffe (Schwefel, Arsen, Antimon, Wasser, Bitumen), als auch die Oxydation solcher Metalle, welche man bei der späteren Schmelzung zu verschlacken beabsichtigt und unter denen das Eisen gewöhnlich am meisten vertreten ist. Da die darauf folgende Schmelzung immer wieder eine Schwefelverbindung liefern soll, in welcher sich der Kupfergehalt nur concentrirt befindet, so darf natürlich die Röstung nur so weit getrieben werden, dass noch eine hinreichende Menge Schwefel zur Steinbildung in dem gerösteten Erze vorhanden ist. Eine zu weit geführte Röstung ist die Ursache, dass man beim Schmelzen ausser Kupferstein auch bereits metallisches Kupfer erhält. Es wird aber nicht nur hierdurch ein Kupferverlust durch Verschlackung herbeigeführt, sondern das ausgeschiedene Kupfer ist auch bei unreinen Erzen in Folge der Aufnahme fremder Bestandtheile von so schlechter Beschaffenheit, dass aus demselben nur schwierig ein brauchbares Produkt dargestellt werden kann. Ganz besonders im letzteren Falle ist es in Bezug auf die Qualität des auszubringenden Kupfers ungleich vortheilhafter, anfänglich durch schwächere Röstung auf die Bildung eines kupferärmeren Steins hinzuarbeiten und diesen wiederholt zu rösten und zu verschmelzen, um den fremden Beimengungen so häufig als möglich Gelegenheit zur Verflüchtigung und Verschlackung zu geben.

Eigenthümlich ist das Verhalten des Schwefelkupfers in Verbindung oder im Gemenge mit viel schwefelreichen Schwefeleisen (Schwefelkies) bei der Röstung eines solchen Erzes in der Form von Bruchstücken. Es zieht sich nämlich im Verlauf der Röstung in jedem einzelnen Stück das darin vertheilte Schwefelkupfer nach innen zusammen und es entsteht von der Oberfläche herein eine, je nach der Dauer der Röstung mehr oder weniger starke, poröse Kruste von Eisenoxyd,

die nur sehr wenig Kupfer enthält, sowie ein Kern von kupferreichen Schwefelmetall. Es hat diese Erscheinung bereits im vorigen Jahrhundert schon auf norwegischen Kupferhütten Veranlassung gegeben, beim Rösten von kupferkieshaltigen Schwefelkies mit 3 bis 4 Proc. Kupfergehalt ein solches Röstverfahren einzuführen, welches man Kern-Rösten genannt hat. Dasselbe Verfahren ist auch auf andern Hüttenwerken eingeführt worden, wo man kupferarme kiesige Erze zu verarbeiten hat. Ist die Röstung soweit erfolgt, dass eine hinreichende Concentration des Schwefelkupfers bewirkt worden ist, so findet eine mechanische Scheidung der hauptsächlich aus Eisenoxyd bestehenden Krusten von den kupferreichen rohen Kernen statt. Die Krusten benutzt man häufig noch zur Vitriolbereitung, während die kupferreichen Kerne dem Schmelzprozess übergeben werden.

Karsten*), Werther**), sowie v. Lürzer***) haben Erklärungen dieses eigenthümlichen Röstprozesses gegeben, welcher auf folgenden Reactionen beruhen dürfte. Von den vorhandenen beiden Schwefelmetallen oxydirt sich zunächst unter Einwirkung der atmosphärischen Luft das Schwefeleisen, während das unveränderte Halb-Schwefelkupfer — welches fortwährend von aus dem Innern des Stücks durch die Hitze entwickelten Schwefeldämpfen getroffen wird und daher nicht nur vor Oxydation geschützt, sondern auch einer höhern Temperatur ausgesetzt ist, die sich durch die fortwährende Oxydation des Schwefeleisens erzeugt — in einen flüssigen Zustand übergeht, und sich mit den unmittelbar mit ihm in Berührung stehenden Schwefelmetallen von Eisen und Kupfer vereinigt, so dass daselbst eine Erhöhung des Kupfergehaltes bewirkt wird. In dem Maase nun, als die Kruste von Eisenoxyd stärker wird, erfolgt die Oxydation des Schwefeleisens weniger durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft, als vielmehr durch die sich bildende Schwefelsäure, weil in den Poren der

*) Syst. d. Metall. Bd. III. S. 433.

**) Erdm., Journ. f. pr. Chemie. Bd. 58. S. 321; auch Berg- und hüttenm. Zeitg. 1853. S. 439.

***) Tunner's Jahrb. der k. k. Montan-Lehranstalt zu Leoben. Bd. III. Seite 339.

Eisenoxydkruste sich schwefligsaures Gas und Schwefeldämpfe befinden, die den Sauerstoff der eindringenden atmosphärischen Luft absorbiren, noch ehe dieselben zu den Schwefelmetallen gelangt. Es hat sich auf diese Weise nach einiger Zeit alles Schwefelkupfer, welches anfangs in dem jetzt aus Eisenoxyd bestehenden Theile des Erzstückes vertheilt war, zurückgezogen und bildet nun in Verbindung mit Schwefeleisen ein Streifchen, welches das Ansehen des Kupferkieses besitzt und auch ähnlich zusammengesetzt ist ($Cu^2 S + Fe^2 S^3$). Beistehende Fig. 24 mag den Durchschnitt eines so weit gerösteten Erzstückes näher bezeichnen. *a a* ist die äussere,

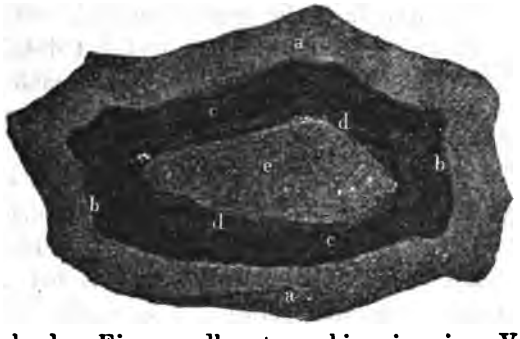
Fig. 24.

aus Eisenoxyd bestehende Hülle, *b b* die Stärke des Kupferkiesstreifchens und *c* der noch unveränderte Kies, welcher zuweilen auf dem Bruche bunt angelaufen erscheint.

Bei fortdauernder Röstung wird von der kupferreicheren neuen Verbindung aus den vorhin entwickelten Gründen immer wieder nur das Schwefeleisen oxydirt und die Anreicherung von Kupfer geht ununterbrochen fort, so dass nach und nach eine Verbindung entsteht, die der Zusammensetzung des Buntkupfererzes ($3 Cu^2 S, Fe^2 S^3$) nahe kommt. So lange als die zur Austreibung des im Ueberschusse vorhandenen Schwefels erforderliche Hitze noch nicht bis zur Mitte des Stücks gedrungen ist, und die sich fortwährend entwickelnden Schwefeldämpfe in Folge der in den Poren der Eisenoxydkruste eingeschlossenen Gase und Dämpfe von schwefliger Säure und resp. Schwefelsäure nur unter Druck langsam entweichen können,

bleibt auch das Schwefelkupfer vor Oxydation geschützt, so dass selbst die dem Buntkupfererz ähnlich zusammengesetzte Verbindung sich in eine noch kupferreichere verwandeln kann, die der Zusammensetzung des Kupferlechs Cu^2 S, Fe S entspricht. Da aber bei Zunahme der Temperatur nach der Mitte der einzelnen Stücke hin, eine Erweichung der an Schwefel ärmer gewordenen Kiesmasse entsteht, so drängt sich das Schwefelkupfer immer weiter nach der Mitte hin und es entstehen dadurch verschiedene Verbindungen des Schwefelkupfers mit Schwefeleisen; weshalb auch in einer gewissen Periode der Röstzeit vom Mittelpunkte aus der innerste Kern *e* beistehender Fig. 25, welche den Durchschnitt einer in der Röstung begriffenen Kiesstuffe vorstellt, fast noch aus unverändertem Kies besteht, dann sich aber eine Verbindung *d* zeigt, die das Ansehen des Kupferkieses hat, an diese sich eine Verbindung *c* anschliesst, die dem Buntkupfererze gleicht, und

Fig. 25.



diese nach der Eisenoxydkruste *a* hin, in eine Verbindung *b* übergeht, die der Zusammensetzung des Kupferlechs nahe kommt, wobei jedoch zu bemerken ist, dass die Grenzen zwischen den einzelnen Verbindungen nicht immer sehr scharf sind. Hört endlich die Entwickelung von Schwefeldämpfen auf, so sucht sich bei hinreichend hoher Temperatur das Schwefelkupfer im Schwefeleisen gleichmässig zu vertheilen, die Oxydation des Schwefeleisens geht aber auf Kosten der sich bildenden Schwefelsäure so lange fort, bis endlich eine Verbindung (als Kern) entsteht, die der Zusammensetzung des Kupferlechs nahe kommt, ohne dass dabei eine merkliche Menge von Schwefelkupfer mit oxydirt wird.

Natürlich können mehrfache Hindernisse, wie z. B. eingemengte Bergarten oder eine zu niedrige Temperatur das regelmässige Fortschreiten der Röstung stören und leicht Veranlassung zu kupferreichen Krusten geben.

Das Rösten der Kupfererze, welche in Schachtöfen verarbeitet werden, geschieht gewöhnlich in Haufen oder Stadeln, seltner in Oefen (Schacht- oder Flammröstöfen). Bei der Röstung in Haufen oder Stadeln sucht man an manchen Orten eine Gewinnung des Schwefels zu erzielen, so z. B. am Unterharz (Bd. I. S. 160), zu Agordo im Venetianischen, an welchem letzteren Orte man mit Vortheil die sogenannten steyrischen Röststadeln, welche mit Condensationsräumen für die Schwefeldämpfe versehen sind, anwendet. Sind die Kupfererze stark mit Arsen- oder Antimonverbindungen verunreinigt, so ist das Rösten in Haufen oder Stadeln nur ein sehr unvollkommenes Mittel zur Verflüchtigung dieser Stoffe und man muss in diesem Falle zu Flammröstöfen seine Zuflucht nehmen.

Das Verschmelzen der gerösteten Erze erfolgt in Oefen von verschiedener Höhe, Weite und Art des Zustellens. Während man an einigen Orten sich der Krummöfen bedient, hat man anderwärts mit günstigem Erfolge Halbhohöfen eingeführt; eigenthümliche Beschaffenheit der Erze, aber auch Gewohnheit sind hier hauptsächlich von Einfluss. Hohe, verhältnissmässig weite Schächte mit verengtem Schmelzraum, rastartiger Erweiterung über der Form und mit Windzuführung vermittelst zwei bis drei Formen wie bei den Eisenhohöfen, sind bei strengflüssigern Erzen jedenfalls von Vortheil. Namentlich ist die rastartige Erweiterung zur Beseitigung eines Uebelstandes geeignet, der häufig mit der Anwendung höherer Oefen bei eisenoxydreichen Beschickungen verbunden ist, es wird nämlich durch dieselbe eine stärkere und schnellere Verbreitung der sehr hohen Temperatur vor der Form nach oben, wie sie bei höheren Oefen ohne Rast stattfindet, und der damit zusammenhängenden, kräftigeren Einwirkung reducirender Gase auf die Beschickung entgegen gearbeitet, so dass dann weniger die Ausfällung von Eisenmassen eintritt. Hinsichtlich der Art des Zumachens bedient man sich am häufigsten der Oefen mit offener Brust und zwar entweder der Sumpföfen

oder der Spuröfen (Brillenöfen); Gewohnheit und Uebung der Arbeiter sind auch hier meist über die Wahl mit entscheidend.

Die Verschmelzung ergiebt in der Hauptsache zwei Produkte, Rohstein und Rohschlacke. Bei der grossen Verwandtschaft des Kupfers zum Schwefel ist, so bald die Röstung nicht zu weit getrieben worden, keine Befürchtung zu Kupferverlusten vorhanden, da selbst, wenn sich schon etwas Kupferoxyd gebildet hätte, dieses zu Kupfer reducirt und durch vorhandenes unzersetztes Schwefeleisen zerlegt würde, ebenso reduciren sich auch vorhandene Vitriole, deren Entstehung bei der Röstung nicht zu vermeiden ist. Die Zuschläge bei der Verschmelzung sind natürlich von der Beschaffenheit der Nebenbestandtheile des Erzes abhängig. Für erdenreiche Erze ist in manchen Fällen Flussspath ein geeigneter Zuschlag; bei quarzigen Erzen bedient man sich mit Vortheil, sobald keine gerösteten, eisenoxydreichen Kupfererze zu Gebote stehen, der beim Concentriren des Kupfersteins gefallenen Schlacken, welche in der Hauptsache aus einem Eisenoxydul-Singulosilikate bestehen und daher geeignet sind, beim Schmelzen noch eine grössere Quantität Kieselerde aufzunehmen; bei einem Uebermaass von Eisenoxyd endlich ist man genöthigt, zu Quarz oder kieseligen Substanzen seine Zuflucht zu nehmen, sobald man nicht, was freilich öconomischer ist, quarzige Erze zur Disposition hat. Die Rohschlacke steht in Bezug auf ihre Zusammensetzung meist zwischen einem Bi- und Singulosilikate. Bei einem grossen Uebermaasse von oxydirten Eisen und Mangel an Kieselerde, tritt durch Reduktion des ersteren leicht eine Ausscheidung von Eisen ein, wodurch Kupferverluste und Störungen im Ofengange herbeigeführt werden. Erze, welche starke Beimengungen von Arsen- und Antimonverbindungen enthalten, geben, da sich diese Stoffe nicht vollständig durch Röstung entfernen lassen, beim Verschmelzen ausser Kupferstein, ein ungern gesehenes speiseartiges Produkt (Kupferspeise, Arsenikkönig, Königskupfer), welches nur durch wiederholtes Rösten und Schmelzen zu Gute gemacht werden kann.

Der Rohstein vom Erzschmelzen wird geröstet. Wie weit diese Röstung stattfinden kann, hängt von der Beschaffenheit der Erze und von dem grösseren oder geringeren Kupfergehalte

des Steins ab. Bei reinen, namentlich blei-, arsen- und antimonfreien Kupfererzen kann man den beim Erzschmelzen entstandenen Rohstein, nachdem er geröstet, unbedenklich auf Schwarzkupfer verschmelzen. Die Röstung wird dann so weit geführt, dass nur noch sehr wenig Schwefelkupfer unzersetzt bleibt und ebenso die sich bildenden schwefelsauren Salze möglichst vollständig zerlegt werden. Bei unreinen Kupfererzen oder kupferarmen Steinen ist es indess jedenfalls vorzuziehen, den Rohstein nur so stark zu rösten, dass beim Verschmelzen desselben wieder ein Kupferstein erfolgt, den man Concentrationsstein (Spurstein, Doppellech) nennt. Das Rösten des Rohsteins geschieht in Stadeln oder Flammöfen. Hinsichtlich des Röstens in Stadeln hat Heine*) mehrjährige Erfahrungen veröffentlicht. Derselbe empfiehlt Stadeln von 6 Fuss Länge, 6 Fuss Breite und 5 Fuss Mauerhöhe und hat für die beiden ersten Röstfeuer Quantitäten von 200 Ctr., für die späteren Feuer nur 100 bis 120 Ctr. Stein angemessen gefunden. Das Bett des Rostes besteht für das erste Feuer nur aus Holz, für die folgenden ist es zweckmässig, auf dasselbe eine Lage Kohlen zu bringen und diese bei jedem folgenden Feuer zu verstärken. Ebenso ist es vortheilhaft, vom vierten Feuer an, wo der Schwefelgehalt des Rostes schon sehr abgenommen hat, einen Theil der Kohlen in die Mitte des aufzustürzenden Rostes einzubetten. Für das gute Gelingen der Röstung ist es wesentlich, den Kupferstein beim Wenden in möglichst egale, nicht zu kleine Stücke zu zerschlagen, das Entstehen von Kläre hierbei aber so viel als möglich zu vermeiden, den staubförmig gewordenen Stein aber durch Siebe zu entfernen. Der noch beinahe rohe Stein muss beim Wenden mehr nach der Mitte, der weiter abgeröstete dagegen mehr nach den Seiten der Stadel und an die Rückwand gebracht werden. Den bereits gut gerösteten Kupferstein (Gaarrost) halte man aus und vertheile den beim Schwarzkupfermachen gefallenen Dünnstein in die späteren Röste, versehe diese mit Decken und richte sich endlich mit dem Kohlenverbrand stets so ein, dass die Röste zwar nicht schmelzen aber doch scharf sintern.

---

*) Bergwerksfrd., Bd. I. S. 49.

In Schweden*) hat man Versuche gemacht, kupferarmen Kupferstein in Form von Bruchstücken in Schachtöfen und Flammöfen zu rösten. Der Schachtofen, dessen man sich hierzu bediente, glich dem von Sefström zur Röstung der Eisenerze eingeführten und bereits Bd. I. S. 174 abgebildeten Schachtofen. Die Röstung erfolgte indess nur höchst unvollständig. Dasselbe Resultat ergaben Versuche, den Kupferstein in Stücken von der verschiedenartigsten Grösse in einem Flammofen zu rösten. Gepochter Kupferstein lässt sich in Flammöfen vollkommen abrösten.

Das Concentriren oder Spuren des gerösteten Steins geschieht entweder in Schacht- oder Flammöfen unter Anwendung kieselerdereicher Zuschläge. In höherem Grade als dies beim Erzschmelzen der Fall, läuft man bei diesen Concentrationsarbeiten Gefahr, metallische Ausscheidungen zu erhalten und namentlich sind sie bei einem nicht unbedeutendem Gehalte des Steins an Arsen und Antimon und der Anwendung von Schachtöfen nur schwierig zu umgehen, weil diese beim Rösten sich oxydirenden Bestandtheile im Schachtofen sehr bald reducirt werden, in diesem Zustande reducirend auf oxydirtes Kupfer und Eisen wirken und sofort die Abscheidung von Verbindungen von Kupfer, Eisen, Antimon und Arsen veranlassen. Man nimmt deshalb auch an verschiedenen Orten das Spuren oder Concentriren des bei der Schachtofenarbeit erhaltenen Steins im Flammofen vor, wo diese Ausscheidungen in geringerem Grade stattfinden, weil die Reduktion nur durch Einwirkung der beim Rösten gebildeten oxydirten Verbindungen auf die noch vorhandenen Schwefelmetalle stattfindet und das etwa sich ausscheidende metallische Kupfer bei der längeren Berührung mit dem bereits angesammelten Stein von diesem wieder gelöst wird. Zu den Produkten der Concentrationsarbeit, Concentrationsstein und Schlacke, gesellt sich daher auch häufig etwas Schwarzkupfer. Man übergiebt dasselbe entweder dem Gaarmachen oder bei silberhaltigen Erzen, wo sich gern ein nicht unbeträchtlicher Theil des Silbers in denselben mit ansammelt, wird es den Entsilberungsarbeiten vorher zugetheilt. Den Stein unterwirft man ent-

*) Erdmann, Journ. für techn. und ök. Ch. Bd. XVI. S. 58.

weder einer nochmaligen Concentration, oder man verschmilzt ihn auf Schwarzkupfer, nachdem er in beiden Fällen zuvor geröstet war.*) Die Schlacke vom Concentriren ist natürlich

---

*) Eine eigenthümliche Erscheinung ist häufig an diesem concentrirten Kupferstein wahrzunehmen, man findet nämlich das Kupfer in Höhlungen und Blasenräumen im Stein in haar- oder drahtförmigen Zustande ausgeschieden. Diese hohlen Räume entstehen entweder durch schwefelsaures Gas, welches sich durch Oxydation einer geringen Menge von Schwefeleisen des Kupfersteins während des Abstechens bildet und in der flüssigen Masse verhält, oder auch wahrscheinlich hauptsächlich dadurch, dass in dem Maasse, als der abgestochene Stein von aussen nach der Mitte zu erstaart und dabei ein Raum begrenzt wird, welcher von dem weiter erstarrenden Kupferstein nicht vollständig ausgefüllt werden kann, durch Contraction der Schwefelmetalltheile, im Innern leere Räume entstehen, in die das ausgeschiedene Kupfer allmählig gepresst wird. Als Ursache einer solchen Auscheidung von metallischem Kupfer betrachtet man gewöhnlich die Einwirkung einer kupferoxydhaltigen Schlacke auf den Kupferstein in der Schmelzhitze, indem, wie bekannt, die Oxyde des Kupfers und das Halbschwefelkupfer sich gegenseitig unter Entwicklung von schwefliger Säuse zersetzen und in metallisches Kupfer verwandeln, da sich indess auch dieselbe Erscheinung bei Kupfersteinen von ganz verschiedenem Kupfergehalte zeigt, wo eine gegenseitige Zerlegung von Kupferoxydul und Halbschwefelkupfer entweder gar nicht stattgefunden hat, oder wenn dies der Fall war, die Erscheinung wenigstens nicht in dieser Weise auftreten könnte, so dürfte die Ursache dieser Kupferausscheidung auch noch in etwas Anderem mit liegen. Durch Schmelzversuche im Kleinen kann man sich überzeugen, dass Kupferstein, der aus einer Verbindung von m Cu^2 S, Fe S besteht, beim Schmelzen noch eine geringe Menge metallischen Kupfers aufzunehmen vermag, die er beim schnellen Erstarren auch nicht wieder ausscheidet; lässt man dagegen einen solchen Stein im Schmelztiegel langsam erkalten, so zeigt er auf seinem Bruche hier und da kleine Höhlungen, deren Grenzen mit Zähnchen von metallischen Kupfer besetzt sind. Die Ursache hiervon ist jedenfalls die, dass während des Schmelzens das Fe S Schwefel an das Kupfer abgiebt, dieses in Cu^2 S und sich selbst in Fe^2 S umwandelt, und eine Verbindung von Cu^2 S und Fe^2 S entsteht, die im flüssigen Zustande bei einer gewissen hohen Temperatur, sowie auch bei schnellem Erkalten sich nicht verändert; dass aber, wenn die Abkühlung langsam geschieht, in Folge der Verwandtschaft des Cu^2 S zum Fe S das Fe^2 S auf Kosten des Cu^2 S sich wieder in Fe S umändert und dabei Kupfer in fein zertheiltem Zustande ausgeschieden wird. Enthält nun ein im Grossen erzeugter Kupferstein, der wesentlich aus m Cu^2 S, Fe S besteht, aber auch mehr oder weniger Fe^2 S, Fe S aufzuweisen hat, einen Ueberschuss von Fe^2 S, so wird sich dieses bei langsamer Abkühlung des abgestochenen Steins auf Kosten des Cu^2 S entweder vollkommen in

eisenoxydulreich und von höherem Kupfergehalte als die Rohschlacke, sie wird wegen ihrer basischen Beschaffenheit am häufigsten beim Erzschmelzen mit verwendet.

Das Rösten des Concentrationssteins behufs seiner weiteren Zugutemachung auf Schwarzkupfer geschieht wie das des Rohsteins, nur treibt man den Prozess weiter, indem man die Anzahl der Röstfeuer vermehrt oder in Flammöfen länger röstet. Bei der Röstung in Stadeln bemerkt man nach dem Zerschlagen gut gerösteter Stücke häufig unregelmässig zusammengeflossene Kerne von metallischem Kupfer in denselben, welches von der Einwirkung des bei der Röstung sich bildenden Kupferoxyduls und Kupferoxyds auf das vorhandene Schwefelkupfer herrührt ($2\,\dot{C}u + \dot{C}u = 6\,Cu + \tilde{S}$ und $2\,\dot{C}u + \dot{C}u = 4\,Cu + \tilde{S}$).

Das Verschmelzen des gerösteten Concentrationssteins auf Schwarzkupfer, das Schwarz- oder Rohkupferschmelzen auch Schwarzmachen genannt, geschieht in Schacht- oder Flammöfen. Von erstern bedient man sich der Sumpf- und Brillenöfen. Bei jenen hat man häufig mit dem Uebelstande zu käm-

---

Fe S umändern, wenn der Gehalt an Kupfer hoch ist, oder es wird nur in eine Verbindung von $Fe^2 S$, Fe S übergehen, wenn der Gehalt an Kupfer geringer ist; in beiden Fällen wird Kupfer metallisch ausgeschieden und dieses auf früher erwähnte Weise in die entstehenden Höhlungen gepresst, wodurch es die haar- oder drahtförmige Gestalt erhält.

Ist der Kupferstein merklich bleihaltig, so erscheinen die ausgepressten Metalltheile nicht kupferroth, sondern hellbleigrau und bestehen aus bleihaltigem Kupfer und enthält der Kupferstein Silber, so ist das ausgeschiedene Kupfer auch nicht frei von Silber.

Bei silberreichen Kupferstein nimmt man übrigens eine ganz ähnliche Erscheinung mit dem Silber wahr, letzteres zeigt sich ebenfalls in kleinen Blasenräumen drahtförmig ausgeschieden. Diese Ausscheidung beruht jedenfalls darauf, dass von dem im Steine enthaltenen Einfach-Schwefeleisen eine geringe Menge durch Oxydation eines Theiles ihres Schwefelgehaltes bei der zu hohen Temperatur in Halb-Schwefeleisen umgeändert worden ist, welches, während der Kupferstein noch flüssig war, zerlegend auf das vorhandene Schwefelsilber eingewirkt hat und das ausgeschiedene Silber beim Erstarren des Kupfersteins, während die einzelnen Theile desselben sich zusammengezogen haben und dabei kleine Höhlungen entstanden sind, zum Theil in dieselben gepresst worden ist.

pfen, dass das Schwarzkupfer leicht im Sumpfe erstarrt und das Stechen verhindert wird, sobald die Förderung nicht rasch von Statten geht oder eine zu geringe Menge Stein (Lech) das darunter befindliche Schwarzkupfer nicht hitzig genug erhalten kann. Brillenöfen liefern wegen der grössern Hitze, des sofortigen Entfernens des Kupfers aus dem Ofen und des stärkeren Durchsetzquantums mehr Kupfer als Lech und zugleich auch kupferreicheres Schwarzkupfer, geben aber Veranlassung zur Erzeugung unreinerer Schlacken. Das grösste Durchsetzquantum gestatten Flammenöfen, da man fast ganz ohne Schlackenzusatz schmelzen kann, auch erhält man in ihnen ein reicheres und reineres Schwarzkupfer und wenig Lech.

Die Verschmelzung liefert Schwarzkupfer (Rohkupfer), Lech (Dünnstein) und Schwarzkupferschlacke. Die Beschaffenheit des Schwarzkupfers hängt von der grösseren oder geringeren Reinheit der Erze und der mehr oder minder vorsichtigen Behandlung derselben, so wie der erhaltenen Produkte bei den vorangegangenen Röst- und Schmelzarbeiten ab. Die Erfahrung bestätigt hierbei so sehr den Einfluss der wiederholten Röst- und Reduktionsarbeiten auf das schliesslich ausgebrachte Produkt, dass das Rohkupfer, welches aus denselben Erzen beim Erzschmelzen erhalten wird, fast unbrauchbar, das Schwarzkupfer vom Verschmelzen des Rohsteins von mittelmässiger Güte, das Schwarzkupfer vom Verschmelzen des Concentrationssteins von guter Beschaffenheit und endlich dasjenige vom Verschmelzen des beim Concentrationsschmelzen erfolgenden Dünnsteins, wo man diesen für sich allein verarbeitet, von ganz besonderer Güte ausfällt. Freilich werden durch das Concentriren die Schmelzkosten bedeutend erhöht, weshalb man dasselbe so viel als möglich zu vermeiden sucht, auch bei reinen Erzen gewöhnlich unterlässt; wenn es aber darauf ankommt, aus Fahlerz, Zinkblende, Arsenkies, etc. enthaltenden Kupfererzen ein reines Rohkupfer darzustellen, welches, um gutes Gaarkupfer zu liefern, keinen bedeutenden Verlust erleiden soll, so kann man dies nur durch Concentrationsarbeit erreichen.

Der beim Schwarzkupferschmelzen fallende Lech oder Dünnstein wird am häufigsten mit dem Concentrationsstein zusammen geröstet und verschmolzen, aber auch zuweilen für

sich auf Schwarzkupfer verarbeitet. Die Schwarzkupferschlacke, deren Kupfergehalt gewöhnlich nicht unbedeutend ist, schlägt man beim Steinschmelzen wieder mit zu.

Das Schwarz- oder Rohkupfer wird dem Gaarmachen oder Raffiniren unterworfen, bei welchem durch ein oxydirendes Schmelzen die in dasselbe mit übergegangenen fremden Bestandtheile vollständig oder doch wenigstens bis auf eine höchst geringe, die Verwendbarkeit des Kupfers zu den verschiedenen technischen Zwecken nicht beeinträchtigende Menge entfernt werden. Man bedient sich zum Gaarmachen entweder der Heerd- oder der Flammöfen. Während mit der Anwendung von Schachtöfen bei der Zugutemachung der Kupfererze noch am häufigsten die Benutzung von Heerdöfen beim Raffiniren verbunden ist, bedient man sich durchgängig da, wo die Kupfererze in Flammöfen verarbeitet werden, auch der letzeren zum Raffinirprozess. Reineres, nur schwefel- oder eisenhaltiges Schwarzkupfer, lässt sich im Gaarheerde vollständig raffiniren, sind dagegen die Beimengungen von der Art, dass sie nach erfolgter Oxydation sich leicht wieder reduciren, wie Blei, Zinn, Zink, Wismuth, Antimon, Arsen, so ist das Gaarmachen im Gaarheerde ein unvollkommener Prozess, da man bei demselben die reducirende Wirkung der Kohle, welche fortwährend in Berührung mit dem Kupfer ist, nicht vermeiden kann.

Der Gaarheerd (Bd. I. S. 169. Fig. 32) besteht aus einer, aus schwerem Gestübbe hergestellten Grube, in welche der Wind durch eine Form geleitet und das Schwarzkupfer mit Holzkohlen umgeben, niedergeschmolzen wird. Der Heerd ist zur Erleichterung der verschiedenen Arbeiten in einer Höhe von 26 bis 27 Zoll über der Hüttensohle angebracht und gewöhnlich zur Aufnahme von höchstens 5 bis 6 Ctr. Kupfer eingerichtet. Die Abscheidung der das Kupfer verunreinigenden Metalle geschieht durch die Einwirkung des Luftstroms, die entstandenen Oxyde aber vereinigen sich mit Heerdmasse nach und nach zu einer Schlacke, welche von Zeit zu Zeit entfernt wird. Von ganz besonderer Wichtigkeit ist bei dem Prozess die Einwirkung des Kupferoxyduls, welches sich auf der Oberfläche des geschmolzenen Metalls erzeugt und zum Theil in das Kupfer mit übergeht. Es wirkt nämlich durch

seinen Sauerstoffgehalt oxydirend auf jene Beimengungen ein, welche sich dann in diesem Zustande an die Oberfläche begeben. Beim Einschmelzen und in der ersten Periode des Gaarmachens zeigen daher auch die Schlacken nur einen verhältnissmässig geringen Gehalt an Kupferoxydul, der aber nach und nach zunimmt, je mehr die fremdartigen Beimischungen aus dem Kupfer abgeschieden werden. Man beurtheilt den Gaarzustand des Kupfers nach einer herausgenommenen Probe und zwar geschieht dies in der Weise, dass man mittelst eines blanken cylindrischen Eisens in die flüssige, von Schlacke befreite Metallmasse taucht und das Eisen schnell wieder herauszieht. Der Ueberzug von Kupfer, welcher das Eisen nach dem Eintauchen und Herausziehen umgiebt, nennt man den Gaarspahn und das äussere Ansehen und die Beschaffenheit desselben geben das Anhalten zur Beurtheilung des Gaarzustandes des Kupfers. Ein starker Gaarspahn von gelblicher Farbe auf der dem Eisen zugekehrten Seite, verräth ein noch unreines Kupfer, bei gaarem Kupfer legt sich der Gaarspahn in dünner, beinahe netzartiger Lage und im Innern von rein kupferrother Farbe an.

Sehr unreines Kupfer macht man gewöhnlich im hohen Grade übergaar, d. h. man lässt durch ein fortgesetztes Schmelzen eine grössere Menge Kupferoxydul in das Kupfer übergehen, um dann dasselbe um so vollständiger von seinen Beimischungen befreit zu sehen. Das Oxydul wird beim Hammergaarmachen leicht wieder reducirt.

Ergiebt sich aus dem Verhalten des Gaarspahns, dass das Kupfer gaar geworden ist, so lässt man nach dem Wegräumen der Kohlen die Oberfläche desselben so weit abkühlen, dass es scheibenweise aus der Heerdgrube gehoben werden kann und entleert auf diese Art allmählig den Heerd. Man nennt deshalb auch das Gaarkupfer Scheiben- oder Rosettenkupfer und die Operation des Herausnehmens des Gaarkupfers aus dem Gaarheerde das Scheibenreissen, Rosettiren oder Spleissen. Man schliesst im Handel gewöhnlich aus dem äussern Ansehen der Scheiben auf die Güte des Kupfers, obwohl dies keineswegs in allen Fällen zuverlässig ist und verlangt, dass die Kupferscheiben möglichst dünn und von schön hochrother Farbe sein sollen. Die beim Gaar-

machen fallenden Schlacken werden gewöhnlich und bei unreinem Schwarzkupfer auch am zweckmässigsten wegen der darin enthaltenen fremden Bestandtheile, für sich auf Kupfer verschmolzen; an manchen Orten, wo die Erze nickelhaltig sind, gewinnt man aus diesen Schlacken mit Vortheil Nickelspeise.

Vollkommener als das Gaarmachen im kleinen Gaarheerde ist das Gaarmachen in Flammöfen. Letztere sind entweder sogenannte Spleissöfen oder weichen in ihrer Construction wenig oder gar nicht von den Band I. S. 205 beschriebenen Zugflammöfen ab. Nicht nur dass auf diese Weise eine bei Weitem grössere Quantität Schwarzkupfer mit einem Male gaar gemacht werden kann, der Zweck lässt sich auch namentlich bei unreinerem Kupfer bei Weitem sicherer und vollständiger erreichen, da in den Flammöfen das Brennmaterial gar nicht mit dem Kupfer in Berührung kommt und daher auch nicht auf die oxydirten Metalle immer wieder reducirend wirken kann.

Die Spleissöfen haben fast die Einrichtung und Gestalt der Treibheerde, (Bd. I. S. 207) sind aber stets wegen der bedeutenden Hitze, welche in ihnen entwickelt werden muss, mit einem festen Gewölbe versehen und haben eine Gestübbesohle. An dem tiefsten Punkt des Heerdes befindet sich eine Stichöffnung, durch welche das gaar gemachte Kupfer in einen zur Seite des Ofens gelegenen Heerd (Spleissheerd) abgelassen wird. Das Verfahren weicht im Allgemeinen von dem in den Gaarheerden nicht ab, und das nach erfolgter Gaare abgestochene Kupfer wird ebenfalls aus dem Spleissheerde in Scheiben abgehoben. Sehr unreines Kupfer wird zuweilen vor dem Gaarmachen im Gaarheerde einem vorläufigen Reinigungsprozess, dem Verblasen, unterworfen. Das Kupfer wird zu diesem Behufe auf dem Heerde des Spleissofens eingeschmolzen und längere Zeit der Wirkung der Gebläseluft ausgesetzt. Die entstandene Schlacke zieht man fortwährend von der Oberfläche des Metalls ab, bis dasselbe die gewünschte grössere Reinheit erlangt hat, worauf es abgestochen und vollends gaar gemacht wird.

Alles Kupfer, welches im kleinen oder grossen Gaarheerde gaar gemacht worden ist, enthält aus den früher erwähnten Gründen, Kupferoxydul, d. h. es ist übergaar (roh-

gaar) und muss daher vor seiner weiteren Verarbeitung unter Hämmern und Walzwerken einem abermaligen Prozess, dem Hammergaarmachen, unterworfen werden. Es wird zu dem Ende im einem vertieften Schmelzheerde in Quantitäten von 3 bis 6 Ctr. zwischen Kohlen niedergeschmolzen, wobei nicht nur wiederum ein Theil der das Kupfer noch verunreinigenden Metalle verschlackt, sondern auch hauptsächlich das Kupferoxydul reducirt wird. Durch eine Gaarprobe, ähnlich wie beim Gaarmachen im Heerde, überzeugt man sich von der reinen Beschaffenheit des Kupfers. Der Gaarspahn muss sich bei gewöhnlicher Temperatur und in der Hitze hämmern und biegen lassen, ohne Risse zu bekommen. Das Kupfer wird nach erhaltener Hammergaare mit eisernen Giesskellen ausgeschöpft und in eiserne mit Lehm oder Thon ausgestrichene Formen gegossen. Man lässt die Stücke (Hartstücke) in der Form erstarren und bringt sie in noch dunkelroth glühendem Zustande unter den Hammer oder Walzen.

Auf denjenigen Hütten, auf welchen grössere Kupferquanten gaar zu machen sind, findet das Gaarmachen oder Raffiniren im Zugflammofen, welches wie schon erwähnt, bei der Zugutemachung der Kupfererze in Flammöfen durchgängig in Anwendung ist, mehr und mehr Eingang, weil es bei längeren Campagnen in vieler Beziehung ungleich vortheilhafter ist. Während bei Anwendung von Gaarheerden das Gaarmachen und Hammergaarmachen von einander getrennt sind, folgen diese Arbeiten hierbei unmittelbar auf einander. Das Kupfer wird je nach seiner grösseren oder geringeren Reinheit schneller oder langsamer eingeschmolzen und die darauf befindliche Schlacke, in welcher ausser einer bedeutenden Menge Kupferoxydul, die Oxyde aller derjenigen Metalle sich befinden, welche in das Rohkupfer mit übergegangen waren, abgezogen. Es nähert sich in diesem Zustande einem übergaaren, kupferoxydulhaltigen Rosettenkupfer. Nach Beendigung des Schlackenziehens wirft man Holzkohlen auf die flüssige Oberfläche, welche sich sogleich darüber verbreiten und führt in die Mitte der Masse eine lange, mehrere Zoll starke Stange von grünem Holz ein (polt). Die mit Heftigkeit aus dem verbrennenden Holze sich entwickelnden Gase veranlassen ein starkes Aufkochen des

Metalls und reduciren das in dem Kupfer enthaltene Oxydul. Man fängt hierauf an Schöpfproben zu nehmen und prüft dieselben durch Biegen im Schraubstocke und Hämmern auf Festigkeit und Geschmeidigkeit unter Beobachtung des Gefüges und der Farbe des Bruchs. Die ersten Proben zeigen gewöhnlich einen körnigen und matten Bruch von ziegelrother Farbe und kaum bemerkbare Metallglanz. Bei den folgenden Proben verändern sich die Kennzeichen durch nur dem geübten Beobachter bemerkbare Nüancen, bis endlich ein sehr deutlicher Metallglanz mit seidenartigem Reflex und einer charakteristischen blassrothen Farbe (Kupferrosa) eintritt. Lässt man die Einwirkung des Holzes jetzt noch länger fortdauern, so nimmt das Kupfer wieder Kohle auf und wird rothbrüchig. Der Bruch wird dann wieder gröber und es erscheinen endlich deutliche Fasern, der Glanz hört auf seidenartig zu sein, die Farbe aber wird entschieden gelblich. Nach Eintritt der vorhin erwähnten Kennzeichen beeilt man sich, die Kohlen sowie die dünne Schlackenschicht, welche sich wieder auf der Oberfläche gebildet hat, abzuziehen, wirft frische Kohlen darauf, schürt stark ein und schreitet zum Ausschöpfen. Während des Ausschöpfens, welches selbst bei der grössten Schnelligkeit längere Zeit erfordert, müssen fortwährend Proben genommen und untersucht werden. Die auf der Oberfläche verbreiteten Kohlen müssen die entgegengesetzte Wirkung von derjenigen des atmosphärischen Sauerstoffs hervorbringen und unter diesem doppelten Einflusse muss das Metall in dem Zustande des Gleichgewichts bleiben, worin es sich zu Anfang des Ausschöpfens befand. Erscheint der Bruch der Proben körnig oder fasrig, wirft man entweder frische Kohlen auf oder nimmt einen Theil der darauf befindlichen weg.

Einiger besonderen Erscheinungen ist schliesslich noch zu gedenken, welche beim Gaarmachen des Kupfers auftreten, nämlich der Entstehung des Spreu- oder Sprühkupfers, sowie des Steigens des Metalls auch dem Ausgiessen in Formen. Zu Ende des Rohgaarprozesses auf kleinen Heerden nämlich, wo man das Kupfer unbedeckt der Abkühlung überlässt, erhebt sich ein feiner dichter Regen von stark rotirenden Kupferkügelchen verschiedener Grösse mit einer solchen Heftigkeit aus dem Metallbade, dass die Kügelchen häufig bis hoch

in die Esse geschleudert werden. In ganz ähnlicher Weise tritt diess beim Raffinirprozess im Flammenofen ein, nachdem der grösste Theil der fremden Beimengungen oxydirt ist und die kochende Bewegung des Metallbades (das Braten) nachgelassen hat. Als Ursache dieser Erscheinung betrachtet man wohl die Eigenschaft des Kupfers, im flüssigen Zustande Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen und diesen bei oberflächlich eintretender Erstarrung wieder abzugeben*). Böttger**) schreibt dieselbe der gegenseitigen Einwirkung von noch vorhandenem Schwefelkupfer auf das entstandene und in der Masse vertheilte Kupferoxydul zu, wobei schweflige Säure entwickelt wird. Diese Entwickelung, welche Anfangs mit grösserer Heftigkeit und unter Kochen und Aufwallen des Metallbades vor sich geht, äussert sich dann, wenn nur noch wenig Schwefelkupfer vorhanden ist, in der Weise, dass nur kleine Bläschen von schwefliger Säure sich entwickeln, welche, ohne sich zu grösseren Mengen, wie während des Kochens vereinigen zu können, getrennt in der ganzen Metallmasse aufsteigen und die an der Oberfläche über ihnen liegenden Kupfertheilchen mit sich fortreissen, die sich natürlich dann zu Kügelchen gestalten. Ebenso soll nach Demselben (a. a. O.) die Ursache des Steigens in den Formen nach dem Ausgiessen, in der Entweichung von schwefliger Säure zu suchen sein, welche das Kupfer auf die vorhin angedeutete Weise noch absorbirt hat. Man beseitigt den letztgenannten Uebelstand entweder dadurch, dass man dem Kupfer eine geringe Menge (1 Proc.) Blei zusetzt — letzteres wird auf Kosten der schwefligen Säure in Bleioxyd und Schwefelblei verwandelt — oder zweckmässiger, da selbst ein sehr geringer, bei dem eben mitgetheilten Verfahren aber nicht zu vermeidender Bleigehalt des Kupfers, dasselbe zu manchen Zwecken untauglich macht, durch abwechselndes Abkühlen und Erhitzen, sowie häufiges Umrühren der Metallmasse mit Holzstangen, wodurch die schweflige Säure mechanisch, wie ein absorbirtes Gas, aus einer Flüssigkeit entfernt wird.

---

*) Marchand und Scheerer im Journ f. pr. Chem. Bd. XXVII. S. 198.

**) Bergwerksfr. Bd. XIV. S. 701.

Da übrigens, wie schon früher erwähnt, selbst das völlig reine Kupfer unter Umständen ebenfalls undicht beim Giessen erhalten werden kann, so müssen jedenfalls beim Auskellen Vorsichtsmassregeln, unter welche ganz besonders die Beobachtung einer gewissen Temperatur gehört, genommen werden.

Auf diese allgemeine Betrachtung der Verhüttung der Kupfererze mögen im Nachstehenden als Beispiele die Beschreibungen einige Kupferschmelzprozesse folgen, bei welchen man sich sowohl ausschliesslich der Schachtöfen als auch in Verbindung mit denselben der Flammöfen bedient.

Kupferschmelzprozess zu Atvidaberg in Ostgothland (Schweden)*). Die Erze, welche auf diesem Werke zur Verschmelzung kommen, bestehen z. Th. der Hauptsache nach aus Schwefelverbindungen, z. Th. treten die letztern mehr zurück und Quarz, sowie verschiedene Silikate herrschen vor. In jenen Erzen, welche sich leicht zerschlagen lassen und daher den Namen Blötmalm (Weicherz) führen, macht Zinkblende den vorherrschenden Bestandtheil aus (ca. $^1/_3$ der ganzen Masse), ausserdem sind Kupferkies, etwas Schwefel- und Magnetkies, sowie geringe Mengen von Magneteisenstein, Glimmer, Quarz und Granat vorhanden. Die kieselhaltigen Erze, welche wegen ihrer Härte den Namen Hardmalm (Harterz) führen, sind Gemenge in sehr verschiedenen Proportionen von Kupferkies, Blende, wenig Schwefelkies mit viel Quarz, Glimmer, Feldspath, Skapolith, Granat. Ausser diesen Erzen verarbeitet man ein aus früherer Zeit in beträchtlicher Menge vorhandenes Produkt, Skumnas (Schaumstein), eine mit Rohstein durchzogene Schlacke, welches seine Entstehung der damaligen unvollkommenen Röstung der blendigen Erze verdankt.

Zur Röstung kommt mit Ausnahme von etwas blendigen Hardmalm nur Blötmalm, sowie die erwähnte Skumnas. Der Prozess erfolgt entweder in Stadeln, meist aber in freien

*) Bergwerksfr. Bd. XIII. S. 401. Berg- und Hüttenm. Zeitg. 1859. S. 69.

Haufen, in Quantitäten von 600 bis 900 Schiffspfund*) Das Erz befindet sich in höchstens 20—30 Pfd. schweren Stücken und wird abwechselnd mit Zwischenlagen von Kohlenlösche aufgestürzt; in derselben Weise verfährt man auch mit dem Skumnas. Nur der Blötmalm erhält ein zweites Feuer, bei welchen man ebenfalls und zwar noch stärkere Zwischenlagen von Lösche anbringt.

Die nächste Arbeit ist das Rohschmelzen (Suluschmelzen). Die Beschickung besteht aus gerösteten und ungerösteten Erzen, Skumnas, Schwarzkupferschlacke etc. und ist so entworfen, dass eine Schlacke von ungefähr 45 Proc. Kieselerdegehalt und ein Rohstein von 25 bis 30 Proc. Kupfergehalt fällt. Die Construction der Oefen, in denen das Schmelzen vorgenommen wird, ergiebt sich aus Fig. 26 (a) und (b),

Fig. 26 a.

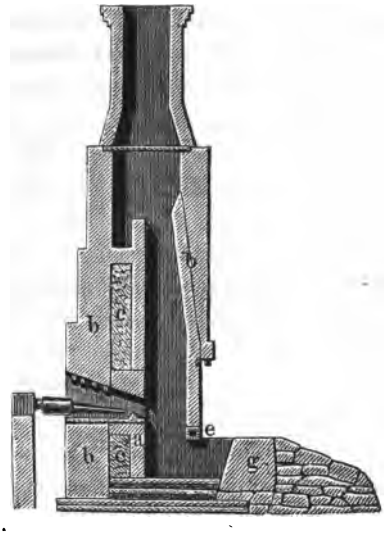
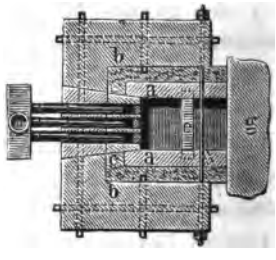


Fig. 26 b.



Die mit *a* bezeichneten Ofentheile bestehen aus feuerfestem Talkschiefer, die mit *b* bezeichneten aus Barnsteinmauer, *c* Sandfüllung, *e* Tümpeleisen, *g* Granitblock, welcher den

*) Die vorkommenden Gewichtsangaben beziehen sich auf sogenanntes Stapelstädtisches Gewicht und zwar ist 1 Schiffspfund dieses Gewichts = 20 Liespfund = 290,83 Pfd. kölnisch.

Vorheerd schliesst. Die Sohle des Ofens besteht aus abwechselnden Lagen von Sand und Talkschiefer, auf welche eine mehrere Zoll starke Lage eines Gemenges von Sand und Thon, sowie endlich eine 3 Zoll hohe Gestübbesohle festgestampft wird. Die Höhe des Schachtes vom Bodenstein bis Gicht beträgt 18 Fuss, die Breite des Schachtes in der Höhe der Form 3 Fuss 10 Zoll, bei 8 Fuss über der Heerdsohle aber 4 Fuss und verengt sich von hier bis zur Gicht bis zu 3 Fuss 6 Zoll. Die Tiefe des Schachtes in der Höhe des Tümpeleisens ist 2 Fuss 8 Zoll, vermindert sich aber bei $5\frac{1}{2}$ Fuss darüber bis zur Gicht, bis zu 1 Fuss 10 Zoll. Die Formen liegen beinahe horizontal, 4 Fuss über der Ofensohle und 1 Fuss 6 Zoll über der Unterkante des Tümpeleisens. Die Mittelpunkte der anderthalbzölligen Formöffnungen liegen 12 Zoll von einander. Die Formen bestehen wegen der leichteren Reparatur bei Beschädigungen aus einer circa 6 Fuss langen, 8 bis 9 Zoll breiten, $\frac{3}{4}$ Zoll dicken Eisenplatte, welche vorn so umgebogen ist, dass das Formmaul dadurch gebildet wird.

Die Schicht wird nicht von einem übereinander gestürzten Haufen der verschiedenen Produkte weggelaufen, sondern man wiegt zu jedem Satze das bestimmte Quantum Erz und Zuschlag ab. Ein Satz besteht bei normalem Ofengange aus $1\frac{1}{2}$ Liespfund Blötmalm, 1 Liespfd. Hardmalm, 2 Liespfd. Skumnas und 3 Liespfd. Schwarzkupferschlacke. Die Kohle wird mittelst Füllfässern zu 6,28 schwed. Cubikfuss Inhalt aufgegeben, das Gewicht dieses Quantums soll durchschnittlich 75 Pfund Stapelstädt. Gewicht betragen.*)

Man schmilzt mit 4 bis 6 Zoll langer Nase und setzt gewöhnlich in 24 Stunden über einem dreiförmigen Ofen gegen 108 Sätze durch. Die Quantität des Steins von einem Abstich beträgt 13 bis 25 Schiffspfund, im Anfang der Campagne gewöhnlich mehr, später, wenn der Fassungsraum des Heerdes durch Ansätze sich verengt, weniger. Nach zweimonatlicher

*) Das eigentliche Gemäss für Kohlen ist die Tonne = 5,6 schwed. Cubikfuss, an Gewicht 48,6 Pfd. kölnisch. 12 Tonnen = 1 Last. Von jeder Last gehen jedoch $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ an Lösche ab, so dass nur 42 bis 43 Cubikfuss davon zur Verwerthung beim Schmelzen kommen.

Dauer der Campagne ist man genöthigt, den Schacht in seinen oberen Theilen von den daselbst entstandenen zinkischen Ansätzen zu reinigen und muss diese Arbeit jeden Monat wiederholen. Man hat deshalb den obersten Theil der neu gebauten Oefen 27 Zoll weit abwärts aus zusammengeschraubten zolldicken Eisenplatten hergestellt, nach deren Hinwegnahme die Ofenbrüche leichter entfernt werden können. Nach 8 bis 10 Monaten hat die Campagne ihr Ende erreicht.

Man erhält bei der Erzschmelzung Rohstein mit 25 bis 30 Proc. Kupfergehalt und ausser Schwefeleisen noch etwas Schwefelzink enthaltend, sowie Schlacke, welche abgesetzt wird und deren Kupfergehalt $^1/_4$ Pfund im Centner beträgt. Der Rohstein wird in Stadeln mit 6 Feuern unter Anwendung von Lösche geröstet, hierauf aber sofort dem Schwarzkupferschmelzen unterworfen. Die hierzu gebräuchlichen Oefen haben im Allgemeinen die Construction der früher erwähnten Suluöfen, nur ist ihre Weite bedeutend geringer, sie haben ferner nur 2 Formen und der Vorheerd fehlt ihnen gänzlich. Der Stichkanal ist vom mittleren oder hinteren Theil der horizontalen Ofensohle entweder nach vorn oder durch eine Seite des Kernschachtes und Rauhgemäuers gelegt. Von der Mündung des Stichkanals beginnt eine circa 36 Fuss lange aus Eisenplatten gebildete Gosse, die mit Scheidewänden versehen ist, so dass 10 Abtheilungen gebildet werden, die folgende immer circa 2 Zoll tiefer als die vorhergehende. Beim Abstechen des Kupfers gelangt dieses von einer Abtheilung in die folgende, wenn erstere gefüllt ist.

Der geröstete Rohstein wird mit 10 bis 20 Proc. reiner Schlacke vom Erzschmelzen, sowie Schlacken und Gekrätz vom Gaarmachen beschickt. Der ausser dem Schwarzkupfer durch Reduction von vorhandenen schwefelsauren Salzen entstehende Dünnstein wird bald vor dem Abstechen zugleich mit der Schlacke abgelassen; beides setzt sich in muldenförmige Vertiefungen, mit welchen die Schlackentrifft versehen ist, ab. Man kippt hierauf die Schlacke, wenn sie erstarrt aber noch stark rothglühend ist, um, spaltet sie durch einen starken Stoss von einander und lässt den Stein ausfliessen. Man erhält dadurch letzteren frei von Schlacke, dagegen ist namentlich die

letzte Schlacke reich an Stein, der allerdings beim Erzschmelzen wieder gewonnen wird.

Das Schwarzkupfer wird alle 2 bis 3 Tage abgestochen, wobei man 8 bis 9 Kupferblöcke von zusammen 20 bis 25 Schiffspfund Gewicht erhält, der Dünnstein kommt zerkleint in ein drittes Feuer des Rohsteins und gelangt dann wieder zur Schwarzkupferarbeit. Die Schlacken werden sämmtlich bei der Erzarbeit zugeschlagen. Die Dauer der Campagne beträgt 4 bis 6 Monate

Das Gaarmachen des nur etwas eisen- und zinkhaltigen Schwarzkupfers erfolgt im kleinen Gaarheerde in Quantitäten von 7 bis 9 Schiffspfd. Der aus feuerfestem Thon und etwas Sand hergestellte Schmelzheerd hat einen Durchmesser von 2 bis 2,5 Fuss und ist 15 bis 18 Zoll tief. Bei der gänzlichen Abwesenheit des Bleies erhält man nur eine teigige Schlacke. Das Kupfer wird in eiserne Formen gegossen, so dass man gewürfelte Platten bekommt. Die Dauer einer Campagne ist 4 bis 4,5 Stunden. Man hat beim Gaarmachen etwas über 10 Proc. Abgang und um 1 Schiffspfd. Gaarkupfer herzustellen werden 3 Tonnen Kohlen verbraucht.

Eine Nacharbeit ist das Verschmelzen der Bodensauen aus den Schwarzkupferöfen. Diese Sauen, welche zu viel Metall enthalten, als dass sie leicht zerkleinert werden könnten, verschmilzt man in einem dem Gaarheerde ähnlichen Heerde auf Schwarzkupfer. Die Arbeit hat Aehnlichkeit mit dem Einschmelzen des Roheisens im Frischfeuer, man rückt die ganze Saue nach, wenn sie vor der Form durch das Kohlenfeuer weggeschmolzen ist. Man verarbeitet auf diese Weise in 60 Stunden 90 bis 100 Centner mit 7,5 Last Kohlen und erhält ein eisenreiches Schwarzkupfer mit etwas Stein und viel Schlacke, welches gaar gemacht wird.

b) Schmelzprozess zu Agordo im Venetianischen*). Die Lagerstätte zu Agordo besteht aus einem sehr mächtigen linsenförmigen Stock auf der Grenze des Thonschiefers und

*) Ann. des mines 5. Reihe. Bd. VIII. S. 407. Rivot — Kupferhüttenkunde, vervollst. deutsche Bearb. von C. Hartmann. S. 232. Oesterr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenw. 1857. Nr. 43. Dieselbe Zeitschr. 1860. Nr. 21, 22 und 23.

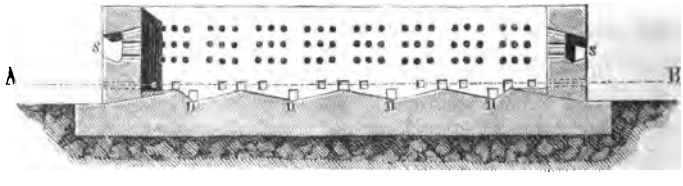
Jurakalks. Die Hauptmasse ist Schwefelkies, in welchem Arsenkies, Kupferkies, Blende und Bleiglanz in einem innigen Gemenge in unregelmässigen Trümern oder Nestern vorkommen. Auch findet sich hier und da etwas Quarz in der Schwefelmetallmasse. Die Erze, deren Kupfergehalt von etwa 0,6 Proc. bis 6 Proc. geht, werden in reiche Kiese, gewöhnliche Erze und arme Erze unterschieden. Die mittlere Zusammensetzung der zur Verwendung kommenden Erze kann man annehmen zu

Kupfer	1,6	Proc.
Eisen mit etwas Zink	42,0	„
Schwefel	50,0	„
Arsen	1,5	„
Quarz	5,0	„

Die gewöhnlichen und armen Erze unterwirft man einer Haufenröstung (Kernröstung S. 159). Die oxydirten Theile unterliegen einer weiteren Zugutemachung auf nassem Wege, während die Kerne mit den reichen Kiesen zur Verschmelzung kommen. Der Stein vom Rohschmelzen wird stark geröstet und sofort auf Schwarzkupfer verarbeitet, welches letztere gaargemacht oder raffinirt wird.

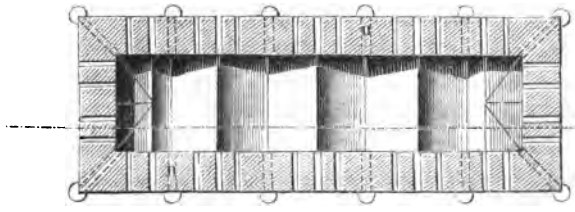
Die Röstung der Erze, wobei man Schwefel zu gewinnen sucht, geschieht entweder in Haufen oder man bedient sich der steyermärkischen Röststadeln Fig. 27 a und b (Durchschn. nach *A B* in a). Diese Stadeln bestehen aus vier senkrechten,

Fig. 27 a.



3 Meter hohen Mauern, welche an der aus geneigten Ebenen bestehenden Sohle und zwar im Niveau der oberen Kante der geneigten Flächen eine Reihe von Oeffnungen zur Einführung von Luft haben. Die Oeffnungen *n* dienen zum Ablaufen des flüssigen Schwefels und stehen deshalb mit Vertiefungen ausserhalb des Ofens in Verbindung. In der Mitte der Höhe von den Mauern sind Schwefelkammern *s* angebracht, in denen

Fig. 27 b.



sich ein Theil der Schwefeldämpfe verdichtet. Jede Kammer ist, wie aus der Figur ersichtlich, mit dem Innern der Stadel durch 9 Kanäle verbunden. In neuerer Zeit hat man mit günstigem Erfolge auch den Grubenschliech in Haufen geröstet*). Dieser Schlich wird zunächst von den gröbern Kiesstücken mittelst eines Drahtsiebes geschieden, hierauf durch Zugiessen von Eisenvitriollauge zu einer breiartigen Masse angerührt, diese Masse in metallenen Formen festgeschlagen und die erhaltenen Stücke (Stöckel) auf den im Brand befindlichen Rösthaufen getrocknet, endlich aber in die Röste mit eingesetzt.

Die gerösteten Erzstücke werden zerschlagen, um die Kerne, in denen sich das Kupfer concentrirt hat, von den oxydirten Theilen, der Schaale, zu trennen. Letztere werden nach einander in vier Gefässen, welche stufenweise über einander stehen, ausgelaugt, so dass das in den unteren Gefässen bereits zum Theil entkupferte Erz zuletzt noch von dem zufliessenden reinen Wasser im obersten Gefässe ausgelaugt wird.

Man erhält bei diesem ersten Auslaugen jährlich von 11400 Tonnen gerösteten Erz etwa 7000 Cubikmet. Lauge von 29° Beaumé. Sie enthält hauptsächlich schwefelsaures Eisenoxyd und in 1 Cubikmeter etwa 14 Kilogr. Kupfer. Die ausgelaugten und an der Luft getrockneten Schlämme werden zu den Rösthaufen gebracht und zur Herstellung der Decken verwendet, kommen aber hierauf nochmals für sich zur Auslaugung, wobei eine ärmere Lauge erhalten wird. Die feinen Theile wirft man nach dieser zweiten Auslaugung weg, die Gröbe aber kommt wieder in den Rösthaufen.

Die Fällung des Kupfers in der Lauge erfolgt durch Roh-

*) Oesterr. Zeitschr. 1856. S. 338. 1860. S. 328. 1861. S. 324.

eisen und unter Anwendung von Wärme in zwei verschiedenen Apparaten, in grösseren Bleigefässen nämlich und in einem kleinen Flammofen. Die Bleikästen haben in ihrer Mitte einen Cylinder von Bleiblech, der bis über den Spiegel der Lauge verlängert und oben durch einen beweglichen Deckel verschlossen ist. Am Boden befindet sich ein Rost, auf welchen man von oben Torf und Holzkohle aufgiebt. Die heissen Gase durchströmen die Flüssigkeit in zwei Röhren, welche ausserhalb in eine Esse münden. Jeder Kasten fasst 19 Cubikmet. Lauge. Bei dem Flammofen ist der für die Lauge bestimmte Raum, 12 Meter lang, 3,3 Meter breit und 1 Meter tief, aus Kalkstein hergestellt und mit hydraulischen Cement gemauert. An beiden Längenseiten ziehen sich auf der Sohle zwei Bänke zur Aufnahme der Roheisenstücke hin.

Die Temperatur der Lösung kommt auf mindestens 60° C. Die geklärte Lauge lässt man in Krystallisirgefässe, das (arsenhaltige) Cementkupfer ist namentlich durch Eisen verunreinigt und enthält im Durchschn. nicht mehr als 37 bis 38 Proc. Kupfer.

Zum Rohschmelzprozess gelangen die Kerne vom Rösten, die reichen Erze, das Cementkupfer, die reichen Schlacken von der Schwarzkupferarbeit und vom Gaarmachen, sowie alle unreinen kupferhaltigen Rückstände. Das Cementkupfer muss seiner Unreinheit wegen diesem Schmelzprozess zugetheilt werden. Die hierbei angewendeten Oefen sind Hohöfen, nach Art der Brillenöfen zugemacht und bestehen gänzlich aus Talkschiefer. Der innere Raum hat überall einen kreisrunden Querschnitt und im Allgemeinen die Einrichtung der Eisenhohöfen. Der Schacht ist im Kohlensack 1 Meter, in der Gichtöffnung 0,8 Met. weit. Der Schacht über dem Kohlensack hat eine Höhe von 6 Met. In der Formebene beträgt der Durchmesser 0,8 Met., die Form liegt 0,9 Met. unter dem Kohlensack.

Die Beschickungen sind von sehr constanter Zusammensetzung und zwar enthalten sie gewöhnlich 51 bis 52 Proc. Röstkerne, 8 bis 9 Proc. Cementkupfer und beinahe ebensoviel reiche Erze, 4 bis 5 Proc. Gekrätz und Rückstände, 13 bis 14 Proc. reiche Schlacken und beinahe ebensoviel Sandstein als Flussmittel. Das Aufgeben erfolgt in derselben Weise

wie bei den viereckigen Schachtöfen, das Brennmaterial kommt gegen die Brust. In 24 Stunden setzt man bis 17 Tonnen Beschickung durch. Die Dauer der Campagne beträgt 20 bis 21 Tage.

Der Stein enthält 24 bis 26 Proc. Kupfer, eine merkliche Menge von Zink und sehr wenig Arsen. Die bei normalen Gange erhaltenen Schlacken sind sehr arm an Kupfer, sie enthalten etwa 0,0035 Proc. Unreine Schlacken gelangen wieder zum Rohschmelzen. Bei jedem Abstich kommt eine gewisse Menge von Schlacke mit in den Sumpf, die man wegen ihres Steingehaltes beim Schwarzkupferschmelzen mit zuschlägt. Der Stein wird in Stücken in Stadeln geröstet und zwar in fünf auf einander folgenden Feuern.

Die Verschmelzung des gerösteten Steins geschieht in Halbhohöfen, deren horizontaler Querschnitt ein Rechteck ist. Die beiden Seitenwände sind fast senkrecht, die Vorderwand und Brust dagegen von der Form weg bis zur Gicht um 70 bis 75° geneigt. An der Gicht beträgt der Querschnitt 0,6 Met. in der Breite und 0,5 Met. in der Länge, in der Formebene 1,1 Met. und 0,8 Met. Die senkrechte Entfernung von Gicht bis Form ist 2,8 Met. Unter der Form ist die Brust senkrecht aufgeführt. Der Gestübbetiegel hat seinen tiefsten Punkt unter der Brust und 1,2 Met. unter der Form.

Als Zuschläge kommen zu dem gerösteten Stein die erwähnten Schlacken vom ersten Schmelzen und etwas Sandstein, ausserdem verarbeitet man auch die reichen Gaarschlacken mit, sowie alle kupferhaltigen, arsenarmen Rückstände. Die Campagnen sind 10 bis 12tägig. Das Schwarzkupfer wird nach Entfernung der darüber befindlichen beiden Lagen Stein und Schlacke mit Kellen ausgeschöpft und in eiserne Formen gegossen. Der grösste Theil der Schlacke gelangt zum Steinschmelzen, derjenige Theil, welcher mit dem Schwarzkupfer abfliesst, kommt in die Beschickung zurück. Der Stein hält 60 bis 65 Proc. Kupfer, wird in 3 Feuern geröstet und kommt wieder zum Schwarzkupferschmelzen. Das Schwarzkupfer, mit 92 bis 94 Procent Kupfer, wird im kleinen Heerde gaar gemacht und von dem Gaarkupfer ein Theil, und zwar ebenfalls im kleinen Heerde, raffinirt. Man erhält aus dem Schwarz-

kupfer circa 78 Proc. Gaarkupfer und aus dem Gaarkupfer 94 bis 95 Proc. raffinirtes Kupfer.

Das Werk von Agordo erzeugt jährlich durchschnittlich 3681 Ctr. Kupfer, 11163 Ctr. Vitriol und 767 Ctr. Schwefel.

c) Kupferarbeiten zu Okerhütte am Communion-Unterharze*). Diese Arbeiten umfassen die Zugutemachung sämmtlicher Kupfererze des Rammelsberges, sowie der kupferhaltigen Produkte und Abfälle von der Verschmelzung der Bleierze (S. 83). Die Kupfererze bestehen im Wesentlichen aus einem Gemenge von Kupfer-, Schwefel- und Arsenkies und enthalten 4 bis 6 Pfd. Kupfer und $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{4}$ Lth. Silber im Centner. Die Röstung geschieht entweder in freien Haufen oder in den mit dem Namen Kilns bezeichneten kleinen Röstschachtöfen behufs der Entwicklung von schwefliger Säure zur Schwefelsäurefabrikation. Man beschickt 10 Scherben (à 3,29 Ctr.) geröstetes Kupfererz, 1 bis 2 Scherben (à 2,86 Ctr.) gerösteten Kniest (mit Kupfererzschnüren durchzogenen Thonschiefer), 1 Scherben (2,18 Ctr.) gebrannten Thonschiefer, 1 bis 2 Scherben (à 2,96 Ctr.) Schlacken vom Steinschmelzen und 2 bis 3 Scherben Geschur und Schlacke von der eignen Arbeit. Die Schmelzöfen sind Krummöfen, nach Art der Sumpföfen zugemacht, von etwa 6 Fuss Höhe, 3 Fuss Tiefe, 2 Fuss Weite hinten und 1 Fuss 4 Zoll Weite vorn. Das Schmelzen erfolgt mit 5 bis 6 Zoll langer Nase bei Anwendung eines Gemenges von Holzkohle und Kokes und man erhält dabei: Rohstein mit circa 50 Pfd. Kupfer und 1 bis 2 Lth. Silber und Rohschlacke, eine Verbindung von Singulo- und Subsilikaten und stets schwefelhaltig. Analysen derselben haben folgende Zusammensetzung ergeben:

	$\ddot{S}i$	$\ddot{A}l$	$\dot{C}a$	$\dot{F}e$	$\dot{C}u$	S.
1)	23,50	3,50	3,34	66,85	1,69	3,60
2)	21,62	5,15	2,57	65,62	2,26	2,08

Nr. 1. Nach Breymann, entspricht nahe der Formel $7\,[(\dot{F}e\,\dot{C}a)^4\,\ddot{S}i] + \ddot{A}l\,\ddot{S}i$. Sauerstoffverh. zwischen Säure und Basen 12,4 : 14,8. Nr. 2 nach Kerl, beinahe $4\,[(\dot{F}e\,\dot{C}a)^5\,\ddot{S}i] + \ddot{A}l\,\ddot{S}i$. Sauerstoffverh. zwischen Säure und Basen 11,5 : 17,6.

*) Kerl, die Rammelsberger Hüttenprozesse am Communion-Unterharze. 2 Aufl. 1861.

Ausser dem Rohstein entsteht auch in Folge des Arsen- und Antimongehaltes der Erze sogenanntes Königskupfer mit circa 87 Proc. Kupfer und 5 bis 6 Loth Silber. Dasselbe wurde früher zerkleint und beim Verschmelzen des gerösteten Rohsteins mit zugeschlagen, jetzt wird dasselbe in einem Spleiss ofen verblasen, granulirt, die Granalien mit heisser verdünnter Schwefelsäure bei Luftzutritt behandelt, wobei Silber und Blei, nebst etwas Kupfer im Rückstande verbleiben, während der grösste Theil des Kupfers sich in Vitriol umwandelt, welcher verkauft wird.

Der Rohstein wird mit 2, zuweilen auch mit 3 Feuern zugebrannt und hierauf als sogenannter Rohrost (12 Scherben) unter Zuschlag von gebrannten Schiefer (1 Scherben) in den zum Erzschmelzen dienenden Oefen verschmolzen. Es fallen hierbei Rohrostschwarzkupfer, Kupferstein und Schlacke, welche letztere zu den Erzschmelzungen zurückkommt. Das Rohrostschwarzkupfer mit mindestens 92 Proc. Kupfer und mehreren Loth Silber wird im Spleissofen durch Verblasen gereinigt und dann gemeinchaftlich mit dem Schwarzkupfer vom Verschmelzen der gerösteten Kupfersteine (Kupferrostschwarzkupfer) im kleinen Heerde unter Zusatz von Blei gaar gemacht. Der Kupferstein wird mit 5 bis 6 Feuern zugebrannt, der todt geröstete Stein (Kupferrost) aber ohne allen Zuschlag im Erzofen durchgesetzt, wobei man das schon erwähnte Kupferrostschwarzkupfer mit etwa 64 Proc. und 2 bis 3 Loth Silber erhält.

Sämmtliche Gaar- und Verblasenschlacken werden für sich auf Schwarzkupfer verschmolzen, welches man nach dem Verblasen auf (verkäufliches) Krätzkupfer gaar macht.

Auf Okerhütte erfolgt ebenfalls die Zugutemachung der bei der Bleiarbeit auf sämmtlichen Communion-Unterharzer Hütten fallenden kupferhaltigen Produkte, worunter namentlich die Verarbeitung des aus der Bleisteinarbeit (S. 83) hervorgehenden Kupferbleisteins hervorzuheben ist. Dieser Stein, mit einem Kupfergehalte von 50 bis 60 Pfd. Kupfer und einem Silbergehalte von 2 bis $2\frac{1}{2}$ Lth. im Centner, wird, nachdem er geröstet, auf Bleisteinrostschwarzkupfer verschmolzen, dieses verblasen und gemeinschaftlich mit dem Kupferrostschwarzkupfer im kleinen Heerde gaar gemacht. Man beabsich-

tigt indess dieses Bleisteinrostschwarzkupfer wegen seines hohen Silbergehaltes ebenfalls auf Vitriol zu verarbeiten.

d) Mansfelder Kupferhüttenprozess*). Das auf den dasigen Hütten zur Verschmelzung kommende Erz ist der sogenannte Kupferschiefer, ein bituminöser Mergelschiefer mit eingesprengten (silberhaltigen) Kupfererzen, Das Hangende des zwischen dem Rothliegenden und Zechstein abgelagerten Kupferschieferflötzes bilden kalkige, kupferhaltige Lagen (Noberge und Dach), das Liegende ein Sandstein (Weissliegendes), welcher z. Th. ebenfalls mit Kupfererzen imprägnirt ist und dann Sanderz genannt wird.

Nach einer älteren Analyse von Berthier besteht der rohe Schiefer aus: Kieselerde 40,0, Thonerde 10,7, Eisenoxyd 5,0, kohlensaure Kalkerde 19,5, kohlensaure Talkerde 6,5, Kali 2,0, Kupferkies 6,0, Wasser und Bitumen 10,3.

Der Kupfergehalt der Schiefer schwankt zwischen $2\frac{1}{2}$ bis 5 Proc., die Schiefer der oberen (Eislebener) Reviere enthalten $2\frac{1}{2}$ bis $3\frac{1}{2}$ Pfd. Kupfer im Centner (110 Pfd.), selten $4\frac{1}{4}$ bis 5 Pfd. und in einem Centner dieses Kupfers 18 bis 24 Loth Silber; die Schiefer der unteren (Gerbstädt-Hettstädter) Reviere enthalten $2\frac{1}{4}$ bis 5 Pfd. Kupfer und der Silbergehalt des Kupfers beträgt 16 bis 19 Loth. Die Noberge des Sangerhäuser Reviers werden bei $1\frac{3}{4}$ Pfd. und das Dach bei $1\frac{3}{8}$ bis $1\frac{3}{4}$ Pfd. Kupfer im Centner verschmolzen. Die Sanderze enthalten durchschnittlich $5\frac{1}{2}$ bis 6 Pfd. Kupfer im Centner, die unter 4 Pfd. enthaltenden werden aufbereitet.

Die Arbeiten zur Zugutemachung des Kupferschiefers bestehen im Allgemeinen in dem Brennen desselben, dem Verschmelzen der zugebrannten Schiefer in Schachtöfen auf Rohstein (Rohschmelzen), dem Concentriren oder Spuren des Letzteren im Flammofen, der Entsilberung des Spursteins durch das Ziervogel'sche Verfahren der Wasserlaugerei, dem Verschmelzen der entsilberten Rückstände auf Schwarzkupfer und Raffiniren des Letzteren. Das Verschmelzen der Schiefer sowie das Spuren mit den betreffenden Vorarbeiten geschieht auf der

*) Ann. des mines. 4. Reihe. Bd. 20. Rivot — Kupferhüttenkunde, vervollst. deutsche Bearbeitung von C. Hartmann. 1860. Berg- und Hüttenm. Ztg. 1861. Nr. 49. 50 und 51.

Sangerhauser Hütte, der Ober- und Mittelhütte bei Eisleben, der Kreuz-, Catharinen- und Eckardtshütte bei Leimbach, sowie der Silber-, Friedeburger- und Kupferkammerhütte, die Entsilberung und das Verschmelzen der entsilberten Rückstände auf Schwarzkupfer auf der Gottesbelohnunghütte bei Hettstädt, das Gaarmachen und Raffiniren des Kupfers endlich auf der Saigerhütte ebendaselbst.

Brennen der Schiefer. Um die Schiefer von Bitumen, Wasser etc. zu befreien, werden dieselben in Haufen zugebrannt. Diese Haufen haben die Gestalt einer abgestumpften Pyramide und halten 200 bis 600 Fuder (à 60 Ctr.) Schiefer. Die Herstellung eines solchen Haufens geschieht in der Weise, dass circa 8 Zoll hoch Schiefer von möglichst bituminöser Beschaffenheit unmittelbar auf die Erde gestürzt und geebnet werden. Auf diese Unterlage wird längs an der Seite hin ein Kranz von Wellholz so gelegt, dass jede Welle die nächst vorhergehende um etwa ein Drittel ihrer Länge bedeckt und dabei die stärkeren Enden der einen Welle auf die schwächern Enden oder Spitzen der andern zu liegen kommen. Hat der Haufen seiner Lage halber keinen Windzug, so legt man ausser dem Kranz noch mehrere Reihen quer durch den Haufen damit er mehr Zug bekomme und innen besser durchbrenne. Auf dieses Holz schüttet man 1 Fuss hoch bituminösen Schiefer und 4 bis 5 Zoll minder bituminösen und fährt in derselben Weise abwechselnd fort, bis der Haufen eine Höhe von 5 bis 7 Fuss erreicht hat, worauf er dann angezündet wird. Die Brennzeit dauert, je nach der Grösse des Haufens, 2—6 Monate. Die Schiefer verlieren hierbei etwa 8 Proc. an Gewicht und beträgt der Aufgang an Brennmaterial dabei 0,1 bis 0,2 Schock Wellholz pro Fuder. Das Schock Wellholz wiegt trocken 200 bis 230 Pfd.

Rohschmelzen in Schachtöfen. Die gebrannten Schichten gattirt man je nach ihrer kalkigen, thonigen oder sandigen Beschaffenheit und beschickt sie mit Flussspath (auf 1 Fuder circa 4 Ctr.), sowie Schlacken vom Roh- und Concentrationsschmelzen. Das Verschmelzen geschieht unter Anwendung von erwärmter Gebläseluft (100 bis 120° C.) und Kokes in nach Art der Brillenöfen zugemachten Schachtöfen und zwar sowohl Gross- als auch Kleinöfen. Erstere sind

Rastöfen und haben bei entsprechend grösseren Dimensionen als die der Kleinöfen sind, zwei Formen (Feuer), letztere nur eine. Bei den Grossöfen liegen beide Formen entweder in der Rückwand (Kupferkammerhütte) oder zu beiden Seiten. Die Grossöfen weichen auf den verschiedenen Hütten in ihren Dimensionen etwas unter einander ab, ihre Construction ist jedoch im Allgemeinen dieselbe. So hat z. B. ein Grossofen auf der Oberhütte bei Eisleben folgende Dimensionen. Das Gestell ist 5 Fuss hoch und hat unten über dem Sohlstein 2 Fuss 4 Zoll im Lichten im Quadrat, oben 2 Fuss 10 Zoll. Darüber beginnt der runde Theil des Schachtraums. Die Rast ist konisch, hat 2 Fuss senkrechte Höhe, ist unten 3 Fuss und oben 4 Fuss 10 Zoll weit. Der Kohlensack ist cylindrisch, 1 Fuss hoch und 4 Fuss 10 Zoll weit. Der eigentliche Schachtraum darüber ist 8 Fuss hoch und hat unten die Weite des Kohlensacks. Nach oben verengt er sich konisch und hat an der Gicht eine Weite von 3 Fuss. Die ganze Höhe des Ofens beträgt demnach 16 Fuss. Die Form befindet sich in einer Höhe von 2 Fuss 2 Zoll über dem etwas nach vorn geneigten Sohlstein in den Seitenwänden des Gestells. Bei den Kleinöfen ist der Schacht prismatisch wie das Gestell. Wegen ihrer besseren Betriebsresultate haben die Grossöfen immer mehr und mehr Eingang gefunden.

Der Gichtensatz besteht für ein Feuer (die Grossöfen nach der Zahl der Formen zu 2 Feuern gerechnet) aus circa 8 Füllkörben (à 40 bis 45 Pfd.) Schiefer und $^1/_4$ Tonne Kokes. Man bedient sich verschiedener Sorten desselben, deren Heizkraft ebenfalls verschieden ist. Auf Kreuzhütte z. B. rechnet man auf 1 Fuder Schiefer, zu welchem als Zuschläge 3 Ctr. Flussspath, sowie $4^1/_4$—$5^1/_4$ Ctr. Schlacke kommen, 5,6 Tonnen (à 7,1 Cubikfuss) Berliner Gaskokes oder 4,25 Tonnen englische oder 5,6 Tonnen Wettiner oder 4,75 Tonnen Westphälische Kokes. Bei normalem Gange verschmilzt ein Feuer per Woche 10 bis 11 Fuder Schiefer, durchschnittlich incl. der Stillstände aber nur $7^1/_2$ Fuder. Der Rohsteinfall wechselt zwischen $4^3/_4$ bis $5^1/_4$ Ctr. per Fuder. Die Gehalte des Steins an Kupfer und Silber sind auf den verschiedenen Hütten abweichend, sie gehen beim Kupfer von 23 bis 58 Proc., beim Silber von 4 bis 10 Lth. im Ctr. und darüber. Der Rohstein

hat eine krystallinische Beschaffenheit, seine Zusammensetzung erhellt aus folgenden Analysen:

	Cu	Fe	Zn	Ni	Co	Ag	Pb	S	$\ddot{S}i$.
1)	23,58	38,42		5,67		—	—	32,00	—
2)	31,70	28,75	4,35	1,25		0,16	0,65	27,80	1,65
3)	48,25	17,35	2,90	0,80		0,30	1,05	24,58	1,55
4)	42,10	19,25	5,20	1,05		0,27	1,50	25,50	1,15
5)	43,62	23,35		3,45		—	—	28,70	—
6)	52,44	20,49	—	—	—	0,13	0,41	26,44	—
7)	47,27	19,69		4,09		—	—	26,76	—

1) Von Kupferkammerhütte, nach Soutzos; entsprechend der Formel $\dot{C}u + 4\,(\dot{F}e, \dot{Z}n\ \dot{N}i)$. 2) Ebendaher, n. Heine. 3) Von der Oberhütte bei Eisleben, n. Demselben. 4) Von der Mansfelder Hütte, n. Demselben. 5) Krystallisirt, von Katharinenhütte, n. Rammelsberg, $\dot{F}e\ \dot{C}u$. 6) Von Sangerhäuser Hütte, n. Heine, 6 $\dot{F}e$ 7 $\dot{C}u$. 7) Krystallisirt, n. Rammelsberg, $\dot{F}e\ \dot{C}u$.

Die Rohschlacke ist von glasiger Beschaffenheit und verschiedentlich gefärbt. Ihre Zusammensetzung geht aus folgenden Analysen hervor.

	$\ddot{S}i$	$\bar{A}l$	$\dot{C}a$	$\dot{M}g$	$\dot{F}e$	$\dot{C}u$	$\dot{Z}n$	Fl
1)	48,22	16,35	19,29	3,23	10,75	0,75	1,26	—
2)	50,00	15,67	20,29	4,37	8,73	0,67	1,11	—
3)	54,13	10,53	19,41	1,79	10,83	2,03	—	—
4)	53,83	4,43	33,10	1,67	4,37	0,25	—	2,09
5)	57,43	7,83	23,40	0,87	7,47	0,30	—	1,97

1) und 2) Von Kupferkammerhütte, nach Hoffmann. 3) Ebendaher, nach Ebbinghaus. 4) Von Sangerhausen, grün, glasig, bei stärkerem Flussspathzuschlag gefallen, nach Heine. 5) Desgleichen grau, porös, bimsteinartig.

Es sind sonach diese Schlacken bald Gemenge von Singulo- und Bisilikaten, bald Gemenge von diesen und Trisilikaten, rechnet man die Thonerde mit zur Säure, so geben die Analysen im Mittel Trisilikate.

Die Rohschlacke wird theils abgesetzt, theils aber auch zu Schlackensteinen geformt. Diejenige Schlacke, welche beim Abstechen mit dem Rohstein in den Heerd fliesst und von diesem eingemengt enthält, der sogenannte Schweel, kommt in den Ofen zurück.

Beim Rohschmelzen bilden sich nicht selten Eisensauen, welche nach den Untersuchungen von Heine*) Verbindungen des Eisens, Kupfers, Nickels und Kobalts mit namentlich Molybdän, sowie auch Phosphor, Schwefel und Kohlenstoff sind

Concentriren des Rohsteins. Der auf der Leimbacher-Gottesbelohnung- und Kupferkammerhütte beim Rohschmelzen, erhaltene Stein, wird als der kupferärmere einer Concentration unterworfen und zu diesem Behufe geröstet. Das Rösten erfolgte früher in Stadeln, jetzt aber in Muffel-Röstöfen, welche mit Bleikammern zur Gewinnung von Schwefelsäure in Verbindung stehen. Eine Stadel fasste gegen 216 Ctr. Stein. Letzterer wurde in Stücken von Wallnussgrösse auf einer Unterlage von Kohlen und Wellholz aufgestürzt, erhielt in der Mitte der Höhe des Haufens wiederum eine Schicht Kohlen und ebenso wurde das Ganze mit Kohlen und klarem Kupferstein, der beim Zerschlagen entstand, zugedeckt. Der Haufen brannte in 2 bis 3 Wochen durch. Die nicht genug gerösteten Stücke wurden einer nochmaligen Röstung unterworfen.

Die Concentrationsarbeit erfolgt nur in Flammöfen und zwar haben diese auf den verschiedenen Hütten eine etwas abweichende Construction. Die Schmelzsohle dieser Oefen besteht aus einer bei starker Hitze festgebrannten 10zölligen Lage gröblich gepochten Quarzes, welchem vor dem Zerkleinern 5 Proc. Rohschlacke zugefügt worden sind. Diese Sohle ruht auf einer 12zölligen Sandschicht und letztere wiederum auf einer 7zölligen Lage wallnussgrosser Schlacken, unter denen die im Niveau der Hütte befindlichen Kreuzanzüchte des Ofens liegen. Der beinahe elliptische Heerd hat eine Länge von etwa 12 Fuss und eine Breite von 8 Fuss 8 Zoll. Dem Windofen gegenüber, sowie an der einen langen Seite befinden sich mit Schiebern verschliessbare Arbeitsöffnungen, an der andern langen Seite liegt über einem Wasserbassin die Abstichöffnung.

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 9. S. 177.

Auf Kupferkammerhütte und Kreuzhütte befinden sich bei diesen Oefen in der Feuerbrücke, sowie in dem Bogen über derselben je vier mit Schiebern versehene Kanäle, durch welche Luft in den Ofen geführt werden kann. Die Chargen bringt man entweder mittelst eines Trichters durch das Gewölbe oder mit Löffeln durch beide Arbeitsöffnungen auf den Heerd. Auf eine Charge kommen 36 bis 40 Ctr. Rohstein, $2^1/_2$ bis 4 Ctr. Quarzsand und etwa 1 Ctr. Rohschlacke. Das Brennmaterial besteht aus einem Gemenge von nahezu gleichen Volumtheilen Riestädter Stückbraunkohle und klarer Steinkohle. In 24 Stunden setzt man durchschnittlich 3 Chargen weg. Bei Beginn der Arbeit überzeugt man sich bei der ersten Charge nach dem Schlackenziehen durch eine genommene Probe von der Beschaffenheit des Steins. Bei fahl- bis bleigrauem und nicht strahligem Bruch hat der Stein die richtige Beschaffenheit und einen Kupfergehalt von 70 bis 76 Proc; bei schwarzer Farbe und unebenem, ins Strahlige übergehendem Bruch ist der Kupfergehalt noch unter 70 Proc. Im letzteren Falle öffnet man dann die oben erwähnten Kanäle, welche durch die Feuerbrücke und das Gewölbe in den Ofen führen und verschlackt durch den hierdurch vermehrten Luftzutritt noch einen Theil des im Stein enthaltenen Eisens, bis der erforderliche Kupfergehalt erreicht ist; zu reichem Stein fügt man rohen Stein zu.

Nach dem Schlackenziehen setzt man, ohne den Stein abzustechen, eine zweite Charge ein. Zeigt nach dem Einschmelzen derselben eine genommene Probe die gehörige Beschaffenheit des Steins, so lässt man letzteren ab und zwar fliesst derselbe, um ihn in Form von Granalien zu erhalten, über eine hohle eiserne Halbkugel in Wasser.

Man bringt circa die Hälfte vom vorgelaufenen Stein, Spurstein, aus. Die Spurschlacken, welche beim Rohschmelzen wieder Verwendung finden, halten höchstens $^1/_2$ Pfd. Kupfer im Zustande von Oxydul, hingegen 10 Pfd. in Folge von mechanisch eingemengtem Kupferstein. Der concentrirte Stein sowie der reichere und reinere Rohstein gelangt zur Entsilberung durch die Ziervogel'sche Methode der Wasserlaugerei.

Verschmelzen der Extractionsrückstände auf Schwarzkupfer. Man knetet diese Rückstände mit circa 8 Proc. Thon an, fertigt aus der Masse Klösse und Batzen, die man

mehrere Tage hindurch auf hölzernen Horden in — durch die aus den Röstöfen entweichende Hitze — erwärmten Räumen und endlich auf beweglichen eisernen, 10 Fuss langen und $4^1/_2$ Fuss breiten Darren in Trockenöfen, in Quantitäten von 25 Centner für jeden Ofen, trocknet. Eine beschickte Schicht, bestehend aus 53,3 Ctr. Rückstand, 5,33 Ctr. Thon, 4 bis 5 Ctr. Quarzsand, 4 bis 5 Ctr. Schlacken und 0,5 bis 1 Ctr. gerösteten Dünnstein, wird in 18 Fuss hohen einförmigen Brillenöfen ohne Rast unter Anwendung von kalter Luft und Kokes (14 bis 15 Tonnen auf 100 Ctr. Rückstand) verschmolzen. Die Oefen haben an der Gicht einen quadratischen Querschnitt von 2 Fuss Seitenlänge, erweitern sich in einiger Entfernung über der Form auf 2 Fuss 2 Zoll hinten, 1 Fuss 7 Zoll vorn, sowie 2 Fuss 6 Zoll Tiefe und ziehen sich bei derselben Tiefe auf dem Sohlstein zusammen zu 1 Fuss 9 Zoll hinterer und 1 Fuss 2 Zoll vorderer Weite. Von obiger Beschickung, welcher bei Verarbeitung von Rückständen vom Rohsteinentsilbern noch 1 Ctr. Quarz zugeschlagen wird, erfolgen in 24 Stunden etwa $43^1/_2$ Ctr. Schwarzkupfer mit 92 bis 95 Proc. Kupfer und 14 bis 15 Grän Silber, 210 Pfd. Dünnstein mit 50 bis 60 Proc. Kupfer und 42 Ctr. Schlacke mit mindestens $^1/_2$ Proc. Kupfer.

Gaarmachen und Raffiniren des Schwarzkupfers. Das Schwarzkupfer wird entweder im kleinen Heerde gaar gemacht oder im Flammofen raffinirt. Von den Heerden sind immer je zwei zu einem Doppelheerd verbunden und beim Gaarmachen abwechselnd im Gange. Ueber den Heerden befinden sich Flugstaubkammern zur Ansammlung des Sprühkupfers (S. 173). Die Heerdgrube besteht aus einem Gemenge von 8 Volumtheilen Lehm und 1 Volumth. Holzkohlengestübbe sowie etwas gesiebten Quarzsand, hat eine Tiefe von 12 Zoll und 22 bis 23 Zoll oberen Durchmesser. Form und Düsen haben eine Neigung von 10^0. Man setzt $6^1/_2$ bis 7 Ctr. Kupfer auf, welche in $3^1/_2$ bis 4 Stunden gaar gemacht werden. Ein Heerd liefert 80 bis 100 Rosetten, wovon die ersten 3 bis 4 Scheiben wegen ihrer Unreinheit zurückbehalten und beim nächsten Gaaren wieder zugesetzt werden. Aus 100 Ctr. Schwarzkupfer erhält man direkt 89 bis 90 Ctr. Gaarkupfer und aus dem Gaargekrätz noch 5,5. Der Kohlenverbrauch ist

beim Rückstandsschwarzkupfer circa 0,8 Tonnen pro Ctr., bei Gekrätzgaarkupfer 0,9 Tonnen.

In dem kleinen Gaarherde wird übrigens der grössere Theil der Schwarzkupferproduction gaar gemacht, der bei Weitem kleinere Theil kommt zum Raffiniren im Flammofen. Man hat hierzu zwei Oefen, von denen der eine früher mit einem Holzkohlengenerator und Gebläsevorrichtung versehen war, in neuerer Zeit ist derselbe jedoch nach Art des anderen ebenfalls in einen Zugflammofen umgebaut worden. Diese Flammöfen haben einen tiefer liegenden Rost und eine besondere Vorrichtung zur Zuführung von Verbrennungsluft, ähnlich wie diess bei den S. 106 erwähnten Freiberger Gasflammöfen der Fall ist. In dem Gebläseofen wurden gegen 90 Ctr. Schwarzkupfer eingesetzt, in den Zugflammofen kommen nur circa 76 Ctr. Je unreiner das Schwarzkupfer ist, desto langsamer lässt man das Einschmelzen vor sich gehen, nach 6 bis $7\frac{1}{2}$ Stunden ist diess geschehen, worauf das Verblasen erfolgt, während welcher Zeit fortwährend Schlacken gezogen werden. Gegen Ende dieser Periode beginnt die Entwicklung von schwefliger Säure, welche während der nun folgenden, 3 bis 4 stündigen sogenannten Bratperiode anhält; die immer dünner werdende Schlacke muss unter Zuhülfenahme von Kohlengestübbe abgezogen werden. Hat sich das Metallbad beruhigt, so schreitet man zum Dichtpolen, nachdem vorher durch $\frac{1}{2}$ bis 1 stündiges Feuer eine möglichst hohe Temperatur im Ofen erzeugt worden ist. Das Dichtpolen hat die vollständige Entfernung der vom Kupfer absorbirten schwefligen Säure zum Zweck und erfolgt durch Einschieben frischer Birkenstangen in das Metallbad, wobei von Zeit zu Zeit Schlacken gezogen werden. Ist das Steigen des Kupfers beseitigt, und zeigt eine genommene Probe beim Erstarren in der Mitte keine Erhöhung mehr, so folgt endlich nach Bedeckung des Metallbades mit Holzkohlen das Zähepolen oder die Reduction des vorher entstandenen Kupferoxyduls. Durch fortwährende Schöpfproben erkennt man den Zustand der Gaare, worauf das Kupfer möglichst rasch mittelst eiserner Kellen in eiserne Formen gegossen wird. Während des Ausgiessens müssen fortwährend Proben genommen werden, sobald sich ein Kupferoxydulgehalt zeigt, beginnt man wieder mit dem Polen. Das Auschöpfen dauert $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden,

die ganze Operation aber nahm im Gebläseofen 22 Stunden Zeit weg, während sie im Zugflammofen gegen 15 Stunden dauert. Der Aufgang an Brennmaterial pro Ctr. Raffinatkupfer beträgt circa 0,6 Tonnen, das Ausbringen 84 bis 85 Procent Raffinatkupfer direkt und 8 bis 8,5 Proc. aus dem Gekrätz. Der Silbergehalt des Mansfelder Kupfers ist durch die vervollkommnete Extractionsmethode bis auf 14 bis 15 Grän im Ctr. Kupfer herabgezogen worden.

Das sehr nickelhaltige Gaargekrätz und Gekrätzkupfer hat man in neuerer Zeit mit Vortheil auf nassem Wege und zwar durch Extraction mit Schwefelsäure zu Gute gemacht und daraus verkäuflichen Cyper- und Nickelvitriol dargestellt.

Auf sämmtlichen Rohhütten der Mansfelder Gewerkschaft wurden im Jahre 1860 1,196563 Ctr. Kupferschiefer verschmolzen und daraus bei einem Ausbringen von 8,52 Proc. 102044 Ctr. Rohstein gewonnen mit einem Kokesaufgang von 121090 Tonnen oder auf 1 Ctr. Rohstein 1186 Tonnen. Der Kupfergehalt des Rohsteins betrug auf den Eislebener Hütten 22,7—32,8 Pfd.; auf der Sangerhäuser Hütte 41,8 Pfd. (im Jahre 1859 auf den ersteren Hütten 23 bis 35 Pfd. und auf der letzteren Hütte bis 45 Pfd.) Der grösste Theil des Rohsteins (90537) wurde im Flammofen concentrirt und daraus 42944 Ctr. Spursteingranalien von durchschnittlich 62,718 Kupfergehalt pro Ctr. gewonnen und entsilbert. Aus den Rückständen der überhaupt der Entsilberung unterworfenen 47000 Ctr. Spurstein erhielt man 31508 Ctr. Schwarzkupfer und aus letzteren in kleinen Gaarheerden (incl. 126,64 Ctr. Krätzkupfer) 16122,64 Ctr. ord. Gaarkupfer, und in Flammöfen 13849,29 Ctr. Raffinatkupfer, in Summa 29971,93 Ctr.

Freiberger Kupferarbeiten. Die auf den Freiberger Hütten umgehenden Kupferarbeiten entspringen aus der weiteren Zugutemachung des bei der Bleisteinarbeit erzeugten Kupfersteins. In diesem Produkte befindet sich der Kupfergehalt fast sämmtlicher Kufererze concentrirt, denn die silberreicheren derselben werden bei der Blei- und Bleisteinarbeit (S. 92 und S. 104) mit durchgesetzt, während der grössere Theil, d. h. die kupferärmeren, von 1 bis 2 Pfd. Kupfer und 3 bis 4 Pfdth. Silber im Ctr. bei der Verschmelzung der Bleisteinschlacken Verwendung finden. Der bei der letzteren Arbeit

ausgebrachte Rohstein enthält im Ctr. 5 bis 7 Pfd. Kupfer, circa 5 Pfd. Blei und 15 bis 18 Pfdth. Silber, wird zugebrannt und dient wie der Rohstein von der Verschmelzung der Bleischlacken als Zuschlag bei der Bleiarbeit.

Der aus der Bleisteinarbeit hervorgegangene Kupferstein unterliegt zunächst dem Spuren. Man bezweckt mit dieser Arbeit sowohl eine Anreicherung des Kupfergehaltes als auch eine wenigstens theilweise Extraction des Bleies, wovon der Stein eine nicht geringe Menge enthält, welche aber durch die folgenden Arbeiten entweder völlig oder doch zum grössern Theil verloren gehen würde. Die Spurarbeit wird über einem zweiförmigen Schachtofen (S. 97) vorgenommen und zwar in der Regel am Schluss einer Bleisteinarbeitscampagne in demselben Ofen. Der Kupferstein wird zu dem Ende gepocht und geröstet und mit veränderten Glättfrischschlacken sowie 2—3 Proc. Flussspath verschmolzen. Durchgesetzt werden in 24 Stunden 60 Ctr. Stein und ausgebracht circa 30 Ctr. Spurstein, silberreiches Werkblei und etwas Speise, welche letztere ausgehalten und den Speisearbeiten zugetheilt wird. Ausser diesen Produkten scheidet sich auch stets etwas bleiisches Kupfer aus, welches man am Ende der Campagne wieder mit Glättschlacken und etwas Kupferkies auf Kupferstein verschmilzt. Die Schlakken von der Spurarbeit und dem Verschmelzen des bleiischen Kupfers werden wie die Bleisteinschlacken im Flammofen auf Rohstein verschmolzen.

Der durch die Spurarbeit bis auf 45 bis 50 Proc. Kupfer angereicherte Spurstein kommt Behufs einer weiteren Concentration seines Kupfergehaltes zum Concentriren im Flammofen, weshalb er zunächst gepocht und zum grössern Theil geröstet wird. Der Flammofen hat dieselbe Construction wie der S. 108 u. f. abgebildete, zur Verschmelzung der Bleischlacken dienende Ofen. Die Zuschläge bei der Concentrationsarbeit bestehen in Quarz und Schwerspath oder von früheren ähnlichen Schmelzungen herrührenden Barytschlacken. Je nachdem der Kupferstein durch die Kochsalzlaugerei entsilbert oder auf Vitriol verarbeitet werden soll, ist das Verhältniss dieser Zuschläge etwas verschieden. Die erstgenannte Entsilberungsmethode bedarf namentlich eines möglichst bleiarmen Kupfersteins, während bei der Darstellung von Vitriol

ein höherer Bleigehalt (wegen Vermehrung des silberreichen Rückstandes) nur von Vortheil ist und bei der Zugutemachung des Rückstandes wieder gewonnen wird, dagegen der Eisengehalt des darzustellenden Steins auf ein Minimum gebracht werden muss.

Die Chargen oder Sätze enthalten 18 bis höchstens 25 Ctr. Stein, wovon die bei weitem grössere Hälfte geröstet ist und 10 bis 12 Ctr. Schwerspath und Quarz, wovon die Hälfte bis zwei Dritttheile auf den Quarz kommen. Zuweilen ersetzt man, wie schon erwähnt, einen Theil des Gemenges durch vorhandene Schwerspathschlacken. Bei der Darstellung des Steins für die Vitriol-Fabrikation kommt zu jedem Satz circa 0,5 Scheffel Steinkohlenkläre zur Reduction des in die Schlacke z. Th. übergegangenen Bleioxyds. In 24 Stunden können 6 bis 7 Sätze durchgeschmolzen werden. Der Concentrationsstein enthält 68 bis 75 Pfd. Kupfer, 3 bis 8 Pfd. Blei und 0,3 bis 5 Proc. Eisen. Die Schlacken sind ziemlich leichtflüssig, von schwarzer Farbe und glasglänzend, haben in Folge des beträchtlichen Baryterdegehaltes ein verhältnissmässig hohes specifisches Gewicht, lassen aber trotzdem eine sehr vollständige Absonderung des Steins zu, ihr Gehalt an Kupfer geht von 1 bis 3 Procent, sie finden z. Th. bei anderen Flamm- oder Schachtofenschmelzungen mit Verwendung. *)

Der Concentrationsstein wird entweder auf Vitriol verarbeitet, wobei Silber, Blei und eine geringe Menge Kupfer im Rückstand verbleiben, welcher bei der Bleiarbeit mit durchgesetzt wird oder man unterwirft ihn der Augustin'schen Kochsalzlaugerei und verschmilzt die erhaltenen Rückstände auf Kupfer durch die Rohkupferarbeit.

---

*) Die Anwendung des Schwerspaths zu diesen Concentrationsarbeiten gründet sich auf die leichte Zersetzbarkeit desselben im Gemenge mit Kieselerde bei Gegenwart von Schwefeleisen. Das entstandene Eisenoxydul giebt mit der Baryt- und Kieselerde eine Schlacke von sehr leichtflüssiger Beschaffenheit, während gleichzeitig gebildetes Schwefelbarium, schwefelnd auf oxydirtes Kupfer wirkt. Geht man in dem Verhältniss des gerösteten Steins zum rohen sehr weit mit ersterem, so kann man einen Theil des Schwerspaths durch Barytschlacke ersetzen, letztere wirkt dann hauptsächlich nur als Flussmittel.

Letztere erfolgt in einem Zugflammofen von der bereits beschriebenen Construction. Die Reduction des Kupferoxydes geschieht durch Zuschlag von Lech oder Kies. Die Sätze enthalten 20 bis 22 Ctr. und bestehen entweder aus 12 bis 14 Ctr. Rückstand und 6 bis 8 Ctr. Kupferlech oder aus 16 bis 18 Ctr. Rückstand und 4 bis 6 Ctr. silberleeren Schwefelkies. Pro Tag werden 6 bis 7 Sätze verschmolzen und dabei auf 100 Ctr. Schmelzmasse 96 bis 110 Ctr. Schieferkohlen verbraucht. Das Rohkupfer, welches in Sandformen abgestochen wird, enthält 94 bis 97 Proc. Kupfer und 4 bis 5 Pfdth. Silber. Die dasselbe verunreinigenden Bestandtheile sind hauptsächlich Schwefel, Blei und Eisen. Die Enstehung von Kupferlech sucht man wegen des umständlichen und kostspieligen Reinigens der mindestens 2 Ctr. schweren Kupferblöcke möglichst zu vermeiden. Die Rohkupferschlacke hat eine kirschrothe bis bräunlichrothe Farbe und ist gewöhnlich von krystallinischer Beschaffenheit. Ihr Kupfergehalt ist sehr bedeutend und geht von 30 bis zu einigen 40 Proc. Da die Schlacke ohnediess umgeschmolzen werden muss, so hat dieser beträchtliche Kupfergehalt wenig auf sich, man erreicht vielmehr dadurch den vorhin angedeuteten Vortheil, dass sich fast gar kein Lech bildet. Eine Probe dieser Schlacke von sehr krystallinischer Beschaffenheit enthielt nach Th. Richter 56,70 Ċu, 4,41 Ṗb, 15,00 Ḟe, 1,53 Ż̇n (incl. höchst geringer Mengen von Co und Mn), 15,33 S̈i, 2,60 Ä̇l, 2,93 Ċa, 1,50 Ṅa incl. Sp. von Cl und Verl. Das Umschmelzen der Schlacken liefert den zur Reduction des Rückstandes erforderlichen Lech und erfolgt sowohl während als auch am Ende der Campagne in demselben Ofen. Die Sätze sind ebenfalls 20 bis 22 Ctr. stark und bestehen aus 14 bis 16 Ctr. Schlacken, 6 Ctr. silberleeren Schwefelkies und 1 Ctr. Flussspath. Auf 100 Ctr. Schmelzmasse werden bei einem durchschnittlichen Vorlaufen von 6 Sätzen in 24 Stunden 83 bis 100 Ctr. Schieferkohlen verbraucht. Es fällt hierbei Kupferlech mit 30 bis 50 Pfd. Kupfer und 3 bis 4 Pfdth. Silber. Die Schlacken enthalten 1 bis 2 Pfd. Kupfer und 0,25 Pfdth. Silber im Ctr. und werden dem Verschmelzen der Bleisteinschlacken zugetheilt.

Das Rohkupfer wird auf dem Kupferhammer Grünthal

raffinirt, woselbst sich auch die zur weiteren Verarbeitung des raffinirten Kupfers erforderlichen Hämmer und Walzwerke befinden. Der Prozess erfolgt in einem Zugflammofen bei Braunkohlenfeuerung. Der Feuerungsraum des Ofens hat eine Länge von 3 Fuss 6 Zoll und eine Breite von 4 Fuss, der Rost liegt 2 Fuss unter der Feuerbrücke, die Höhe des Gewölbes über letzterer ist 15 Zoll. Der Heerd des Ofens besteht aus einem Gemenge von 19 Th. Quarz und 1 Th. Rohschlacke und hat eine ovale Gestalt; die Länge von der Feuerbrücke bis zu dem ihr gegenüberliegenden Schlackenloche ist 7 Fuss 9 Zoll, die grösste Breite in der Mitte 6 Fuss 2 Zoll, die Tiefe des Heerdes bei der Feuerbrücke 15 Zoll. Der Heerd ist nach dem Schlackenloche zu geneigt und hat daselbst eine Art Sumpf, in welchem sich beim Ausschöpfen des gaaren Kupfers die letzten Partieen ansammeln können. Die Entfernung des Gewölbes vom Heerde beim Schlackenloche beträgt 18 Zoll. Das Quantum Kupfer, welches jedesmal auf den Heerd gesetzt wird, beträgt 36 bis 40 Ctr. Das Einsetzen der Blöcke erfolgt durch ein Seitenthor und ist in circa 1 Stunde beendet. Nach sorgfältigem Verschlusse aller Oeffnungen des Ofens und starkem Einfeuern, ist das Kupfer in 3—4 Stunden eingeschmolzen, worauf die entstandene Schlackendecke abgezogen wird; das Kupfer geräth hierauf bald in eine kochende Bewegung, die etwa $1^1/_2$ bis 2 Stunden dauert. Während dieser Zeit, wo man ununterbrochen stark feuert, tritt die Erscheinung des Kupferregens ein, die Schlackenbildung ist in dieser Periode sehr gering, der Geruch nach schwefliger Säure aber stark wahrzunehmen. Die jetzt genommenen Proben zeigen einen porösen Zustand des Kupfers beim Erkalten, der aber nach und nach unter fortwährendem Schlackenziehen immer dichter und endlich beinahe grobkörnig wird, während die Farbe des Kupfers ganz dunkelroth geworden ist. Beim Eintritt dieser Periode, welche den hoch- oder übergaaren Zustand des Kupfers anzeigt, wird mit dem Polen begonnen und damit unter fortwährendem Probenehmen so lange fortgefahren, bis die Proben endlich den Zustand der völligen Gaare anzeigen.

Vom Einsetzen an bis zu diesem Punkte vergehen gewöhnlich 15 bis 16 Stunden. Das Kupfer wird unter steter

Beobachtung seines gaaren Zustandes schnell ausgeschöpft und in viereckige, eiserne Formen, welche mit Lehmbrühe ausgestrichen und mit Holzkohlenasche bestreut sind, gegossen. Die 2 bis 3 Ctr. schweren Stücke kommen noch rothglühend unter die Walzen und werden sofort bis zu einem Durchmeser von circa $^3/_4$ Zoll ausgewalzt.

Auf das oben angegebene Quantum von 36 bis 40 Ctr. Rohkupfer gehen gewöhnlich 26 bis 30 Kübel oder 28 bis 33 Ctr. Braunkohlen auf. Das Ausbringen an raffinirtem Kupfer beträgt 93 bis 94 Proc.

Das Verschmelzen der Raffinirschlacken geschieht über einen kleinen Krummofen unter Zusatz von etwas Fluss- und Schwerspath und mit einem Gemenge von weichen und harten Holzkohlen. Das erhaltene unreine Kupfer wird beim Raffiniren mit nachgesetzt.

b) Verschmelzung in Flammöfen.

Der Darstellung des Kupfers im Wege des Flammofenprocesses liegen zum Theil wenigstens dieselben Principien zu Grunde, auf denen die Gewinnung durch die Schachtofenarbeit beruht. Als alleiniges Agens zur Reduction des Kupferoxyds dienen die in der Beschickung vorhandenen Sulfurete und es ist daher der Erfolg der Arbeit von dem Verhältniss der oxydirten zu den noch mit Schwefel verbundenen Metallen in den gerösteten Erzen oder Produkten abhängig. Verschiedene günstige Umstände, und zwar ganz besonders die höchst vortheilhafte Lage der Hütten und wohlfeiles Brennmaterial, haben dazu beigetragen, dass dieser Schmelzprozess seine grossartigste Entwicklung in England erhalten hat, es soll daher auch in Nachstehendem eine kurze Beschreibung des daselbst befolgten Verfahrens der Zugutemachung der Kupfererze mitgetheilt werden*)

Die in Wales übliche Methode umfasst folgende Prozesse:

1) Röstung der geschwefelten Erze.

*) Le Play, Beschreibung der Hüttenprozesse, welche in Wales zur Darstellung des Kupfers angewendet werden. Deutsch von C. Hartmann, 1851. Berg- und Hüttenm. Zeitung, 1852. S. 265. Allgemeine Berg- und Hüttenm. Zeit., 1859. Nr. 1 ff.

2) Verschmelzung der gerösteten (z. Th. auch ungerösteten) Erze auf Roh- oder Broncestein.
3) Röstung des Rohsteins.
4) Verschmelzung des gerösteten Rohsteins mit reichen Erzen oder Darstellung des gewöhnlichen weissen Concentrationssteins.
5) Schmelzung des gerösteten Rohsteins mit gerösteten Erzen von mittlerem Gehalt und Darstellung des blauen Concentrationssteins.
6) Verschmelzung der Schlacken von den Concentrationsprozessen 4, 7 und 8 oder Darstellung des weissen und rothen Steins.
7) Röstschmelzen des blauen Steins von 5 und Darstellung des weissen Extrasteins.
8) Röstschmelzen des weissen Extrasteins und Darstellung des Metallsteins.
9) Röstschmelzen des gewöhnlichen weissen Steins, des Metallsteins und der kupferhaltigen Böden oder Darstellung des Rohkupfers.
10) Raffiniren des Rohkupfers.

Der Kupfergewinnungsprozess in Flammöfen führt nicht nothwendiger Weise diese Mannigfaltigkeit der Prozesse mit sich, wie sie aus dieser Uebersicht hervorgeht, es liegt diess vielmehr in dem Umstande, dass die englischen Hütten genöthigt sind, Erze von sehr verschiedenem Vorkommen und Kupfergehalt, überhaupt von der verschiedenartigsten Beschaffenheit mit zu Gute zu machen. Da wo man sich des Flammofens zur Verschmelzung von Erzen reinerer und gleichmässigerer Beschaffenheit bedient, beschränken sich die Arbeiten nur auf die nothwendigsten, bereits oben bei der Schachtofenarbeit angedeuteten Prozesse des Röstens und Schmelzens. Es hat übrigens nicht an Verbesserungsvorschlägen zur Vereinfachung des gewiss complicirten englischen Prozesses gefehlt, eine allgemeine praktische Anwendung haben indess nur wenige dieser Vorschläge erlangen können und diese sollen bei der nachstehenden Beschreibung in der Kürze mit erwähnt werden.

1) Röstung der geschwefelten Erze. Das Rösten geschieht in Flammöfen von sehr grossen Dimensionen bei Steinkohlenfeuerung. Der Rost hat eine Länge von 0,9 Met., eine

Breite von 1,2 Met. und liegt 1,2 Met. unter der Feuerbrücke. Der Heerd von ganz ähnlicher Form wie bei dem in Fig. 18, S. 107 abgebildeten Ofen und ebenfalls mit vier Arbeitsthüren versehen, ist 5,25 Met. lang und seine grösste Breite von einer Thür bis zur andern beträgt 4,3 Met. Flamme und Gase entweichen durch zwei 3 Met. von einander liegende Füchse, welche sich oberhalb in einen Kanal vereinigen. Die Erze gelangen durch zwei im Gewölbe befindliche Oeffnungen, über denen Trichter angebracht sind, auf die Heerdsohle. Nach beendigter Röstung wird das Erz durch vier Kanäle, welche im Innern des Heerdes liegen und für gewöhnlich mit eisernen Platten bedeckt sind, in einen Raum unter dem Ofen gezogen. Das Brennmaterial besteht aus einem Gemenge von 72 Th. magerer und 28 Th. fetter Kohle, welche auf den bereits Bd. I., S. 211 beschriebenen Klinkerroste verbrannt werden. Das Gewicht einer Röstpost, welche in 12 Stunden abgeröstet wird, beträgt 3,48 Tonnen (69 Ctr.) mit einem durchschnittlichen Gehalte von 10 Proc. Kupfer, während dieser Zeit verbrennt man 420 Kilogr. von dem erwähnten Gemenge beider Steinkohlensorten. Auf einigen Hütten bedient man sich des Parkes'schen Röstofens, welcher schon Bd. I., S. 200 beschrieben wurde.

2) Verschmelzung der gerösteten Erze auf Roh- oder Broncestein. Zu dieser Arbeit gelangen ausserdem noch rohe, quarzige, kiesarme Erze mit einem Gehalte von 12 bis 20 Proc. Kupfer, in welchen das letztere z. Th. im oxydirten Zustande enthalten ist. Die Schmelzöfen haben die Bd. I., S. 205. Fig. 54 beschriebene Form. Die Zusammensetzung einer Charge kann man annehmen zu:

Geröstetem Erz	0,896	Tonnen
Rohem Erz	0,104	„
Flussspath	0,051	„
Schlacken von demselben Schmelzen	0,071	„
Unreine Schlacken von anderen Prozessen	0,178	„
	Sa. 1,300	Tonnen.

Erze und Flussspath gelangen durch die Oeffnung im Gewölbe in den Ofen, die Schlacken dagegen wirft man durch die Arbeitsthür hinein. Die Feuerung erfolgt auf ähnliche Weise

wie bei den Röstöfen, das Gemenge besteht aber hier aus 68 Theilen Anthracitkläre und 32 Theilen Steinkohlenklein. Die Schmelzung jeder Charge dauert im Mittel 4 Stunden 20 Minuten; auf 3 Chargen verbraucht man 1,677 Tonnen von dem erwähnten Gemenge. Man erhält von 100 Centn. Beschickung etwa 27,5 Ctr. Rohstein und 65 Ctr. Schlacke, ersteren mit 30 bis 33 Proc. Kupfer, eben soviel Eisen, 30 Proc. Schwefel und etwa 4 Proc. Arsen, Antimon, Nickel, Zink und Zinn, die Schlacke als ein dichtes, blasiges, schwarzes Glas mit Quarzbruchstücken und einem Kupfergehalte von 0,8 Proc., der fast nur von eingemengten Rohsteinkörnern herrührt. Die unreinsten Stücke kommen in den Ofen zurück, der grössere Theil auf die Halde. Der Rohstein wird gewöhnlich erst nach zwei Schmelzungen abgestochen, man lässt ihn in kaltes Wasser fliessen, um ihn zu granuliren oder was jetzt auch häufig geschieht, man sticht ihn in Sandbetten ab, worauf er gepocht wird*) In grösserer Masse erkaltet, zeigt der Rohstein einen dichten, körnigen, häufig aber auch blasigen Bruch, dessen Farbe eine grünlich braune Bronce ist.

4) Röstung des Roh- oder Broncesteins. Der granulirte oder auch pulverisirte Rohstein wird in Oefen, welche den zum Erzrösten dienenden fast gleich sind, bei einer allmälich gesteigerten Temperatur abgeröstet. Die Chargen haben ein Gewicht von 4,5 Tonnen und bleiben 36 Stunden im Ofen. Man verbraucht dabei etwa 1,543 Tonnen Brennmaterial (aus 77 Proc. Anthracit und 23 Proc. Steinkohlen bestehend) und erhält von 100 Th. Rohstein, 97,4 gerösteten Stein, wovon 66,6 zur Darstellung des gewöhnlichen weissen Concentrations-

*) In Bezug auf diese Zerkleinerung des Kupfersteins für die nachfolgende Röstung, welche durch Granuliren nur sehr unvollständig geschieht, durch Pochen aber sehr vertheuert wird, ist von Napier ein Vorschlag gemacht worden und auch auf einigen Hütten zur Ausführung gekommen. Derselbe besteht darin, dass man dem geschmolzenen Kupferstein Soda, Kalk und Eisen oder Kochsalz, Kalk und Steinkohlenpulver zusetzt, die Masse eine Zeit lang durcharbeitet und in Sandbetten absticht. Der Stein kommt dann in mit Wasser gefüllte Kästen, wo er alsbald durch die Auslaugung des in den Stein übergangenen und in Wasser leicht löslichen Schwefelalkali's zu Mehl zerfällt.

steins (4) und 30,8 zur Erzeugung des blauen Steins (5) gelangen.

4) Darstellung des weissen Concentrationsteins. Der geröstete Rohstein wird mit sehr reichen Kupfererzen beschickt, die fast gar kein Schwefeleisen und nur Schwefelkupfer, Kupferoxyd, Kupferoxydul und Quarz in solchem Verhältniss enthalten, dass das Schwefeleisen, welches noch im Stein befindlich, durch die Oxyde des Kupfers zersetzt wird, wodurch ein Produkt entstehen soll, welches im Zustande grösster Reinheit fast nur aus Schwefelkupfer besteht und dessen Erzeugung dieser Methode ganz eigenthümlich ist.

In der Praxis ist freilich der Erfolg nicht immer so vollständig und es hat auch die Erfahrung gezeigt, dass es besser ist, etwas Schwefeleisen im Stein und eine ziemliche Menge Schwefelkupfer in den Schlacken zu lassen und diese umzuschmelzen. Auch darf die Menge der oxydirten Erze nie so gross sein, dass eine Abscheidung von metallischem Kupfer eintritt, da dasselbe von schlechter Qualität ist, man lässt deshalb gewöhnlich 4 bis 8 Proc. Eisen im Stein und 3 bis 5 Proc. Kupfer in der Schlacke. Die Oefen sind denen für die Roharbeit fast gleich, das Brennmaterial besteht aus einem Gemenge von 74 Th. Anthracit und 26 Th. Steinkohle, in 24 Stunden verbraucht man 3,524 Tonnen davon. Der geröstete Rohstein macht über die Hälfte der Beschickung aus, ausserdem kommen noch Schlacken von der Darstellung und dem Raffiniren des Rohkupfers, Heerdmasse von verschiedenen Arbeiten und Kupferhammerschlag von den Walzwerken hinzu. Eine Charge ist im Durchschnitt zusammengesetzt aus:

Gerösteten Stein	1,002	Tonnen,
Reichen Erzen	0,435	„
Rohkupferschlacken . . .	0,108	„
Raffinirschlacken	0,043	„
Kupferhammerschlag . . .	0,012	„
Heerdmasse und Ofengekrätz	0,193	„
	1,793	Tonnen

und wird in beinahe 6 Stunden verschmolzen. Man bringt zuerst den gerösteten Rohstein, die reichen Erze und den Kupferhammerschlag auf den Heerd und später die zerkleinten Heerdmassen und Schlacken. Wollte man Alles gleichzeitig

und pulverig in den Ofen bringen, so würde der Heerd stark angegriffen, die Schlacke ärmer an Eisen werden und metallisches (unreines) Kupfer sich bilden. Der bei diesem Prozess zu Anfang entstehende Stein ist an Eisen und Schwefel reicher als das Endprodukt, es findet nämlich eine allmäliche Concentration statt, indem das Schwefeleisen des Steins von dem Kupferoxydul der Schlacke zersetzt wird. Der weisse Concentrationsstein enthält 65 bis 77 Proc. Kupfer, 0,7 bis 9,0 Proc. Eisen, sowie geringe Mengen von Nickel, Kobalt, Zinn und Arsen. Man erhält bei diesem Prozess arme und reiche Schlacken, jene mit durchschnittlich 1 Proc. Kupfer kommen zur Roharbeit, diese, welche stets den reichen, fast eisenfreien Stein begleiten und im Durchschnitt 2,4 Procent Kupfer enthalten, zum Schlackenschmelzen (6).

5) Darstellung des blauen Concentrationssteins. Dieser Schmelzprozess hat viel Aehnlichkeit mit dem vorhergehenden und wird auch ganz ähnlich geführt, nur bezweckt man dabei die Erzeugung eines reineren Steins als in 4 und trifft deshalb eine sorgfältigere Auswahl unter den Erzen. Man verschmilzt in etwa 6,5 Stunden eine Charge von

1,592	Tonnen	gerösteten Rohstein,
0,408	„	„ Erz mit 15 bis 35 Proc. Kupfer,
0,185	„	Sand aus der Heerdsohle,
0,018	„	Ziegelsteine.
2,203	Tonnen	

und enthält von 100 Th. Beschickung 49,5 Th. blauen Stein mit etwa 56 Proc. Kupfer und 43,4 Th. Schlacke, welche zum Rohschmelzen kommen. Charakteristisch für diesen blauen Stein ist sein Gehalt an metallischem Kupfer, welches sich in zahlreichen kleinen Höhlungen ausgeschieden findet (s. deshalb S. 166).

6) Darstellung des weissen und rothen Steins. Diese Arbeit besteht in einem Verschmelzen der reichen Schlacke der Prozesse 4, 7 und 8, ingleichen von Walzwerksabfällen auf einen Stein, der reicher ist als der von 5. Man schlägt zu diesem Behufe sehr reine quarzige, nur kupfer- und eisensulfurethaltige Erze zu, gleichzeitig aber auch etwas Kohlenklein. Der letztere Zuschlag hat den Zweck, Ausscheidungen von Kupfer zu bewirken, von welchem erfahrungsmässig ein

grosser Theil der sonst in den Stein übergehenden Unreinigkeiten (Zinn, Nickel, Kobalt, Arsen) aufgenommen wird. Die Produkte der Arbeit sind sehr reiner weisser Stein, welcher ein Kupfer von sehr guter Beschaffenheit liefert, oder sogenannter rother Stein, welcher bei einer schwefelreichen Beschickung fällt und dem blauen Steine gleicht jedoch nur selten ausgeschiedenes Kupfer zeigt, und einen dichten Bruch und grösseren Kupfergehalt hat. Unter dem Steine befinden sich zwei getrennte Schichten, zu unterst ein sehr unreines Schwarzkupfer (Böden, bottoms) und darüber eine weisse spröde Legirung von Kupfer und Zinn (Hartmetall), welche Handelswaare ist. Die Schlacke kommt auf die Halde. Eine Charge besteht aus:

1,718	Tonnen	Schlacke der Processe 4, 7 und 8,
0,166	„	quarzigen Kupferkies,
0,116	„	Walzwerksabfälle,
0,099	„	Kohle,
0,096	„	Heerdsohle und Ziegelsteine,
2,195	Tonnen	

und wird in etwa $5^3/_4$ Stunden verschmolzen. Von 100 Th. Beschickung fallen 5,7 Th. weisser Stein von 74 bis 75 Proc. Kupfer; 1,6 Th. rother Stein mit etwa 62 Proc. Kupfer; 0,5 Th. Hartmetall mit 66 Proc. Kupfer und 28 Proc. Zinn; 0,8 Th. Kupferböden und 90 Proc. absetzbare Schlacken.

7) Darstellung des weissen Extrasteins. Das Material zu dieser Arbeit giebt der blaue Stein von 5. Mit diesem werden zwei, in demselben Ofen unmittelbar auf einander folgende Operationen (Röstschmelzen) vorgenommen: 1) eine Röstung bei mässiger Hitze, wobei durch den Einfluss der Luft der grössere Theil der im Steine enthaltenen, die Güte des Kupfers beeinträchtigenden Stoffe, zugleich aber auch eine nicht geringe Menge Kupfer oxydirt wird und 2) eine Schmelzung bei starker Hitze, in welcher die Kieselsäure jene Oxyde aufnimmt und der in der ersten Periode unzersetzt gebliebene Stein sich concentrirt, indem sein Schwefeleisen auf das Kupferoxydul der Schlacke reagirt. Die zur Verschlackung nöthige Kieselerde liefert der dem Stein durch das Abstechen in Sandformen anhaftende Sand, sowie die Ziegelstein- und Ausbonmasse des Ofens. Zwei Tonnen Stein werden in 12 Stunden ver-

schmolzen, es erfolgen davon gegen 59 Proc. weisser Extrastein mit circa 77 Proc. Kupfer; 10,3 Proc. arme Schlacken fürs Rohschmelzen und gegen 18 Proc. reiche Schlacken fürs Schlackenschmelzen (6).

8) Röstschmelzen des weissen Extrasteins oder Darstellung des Metallsteins (Regule). Diese Arbeit ist gewissermaassen eine Fortsetzung der vorigen und kommen zum weissen Extrastein noch der weisse und röthe Stein von 6 hinzu, welche indess kaum $^1/_5$ des Ganzen ausmachen. Der Prozess zerfällt ebenfalls in das eigentliche Rösten und langsame Einschmelzen des Steins bei Luftzutritt, sowie die Concentration des Steins durch eine Einwirkung desselben auf die kupferoxydulreiche Schlacke. Bei dem beträchtlichen Gehalte der letzteren an Kupferoxydul ist eine Abscheidung von Kupfer (Boden)*) nicht zu vermeiden, wird aber auch nicht ungern gesehen, da der Stein dadurch, wie schon erwähnt, reiner wird. Das Schmelzen geht hier rascher und die Dauer jeder Charge ist nur $3^3/_4$ St., wovon auf die erste Periode etwa $2^1/_4$ St. kommen. Eine Charge besteht im Durchschnitt aus 1,482 Tonnen, worin sich etwa 5 Proc. Heerd, Ziegelsteine und Thon als Zuschlag befinden. 100 Th. Beschickung liefern 64 Th. Concentrationsstein mit 81 Proc. Kupfer, gegen 10 Proc. Kupferböden mit 92 bis 93 Proc. Kupfer und 11 bis 12 Proc. Schlacke mit 11 Proc. Kupfer für's Schlackenschmelzen.

9) Darstellung des Rohkupfers. Der Zweck dieses Prozesses ist, den Schwefel, welcher bis jetzt als Agens der Concentration für das Kupfer benutzt wurde, als schweflige

---

*) In diesen Kupferböden concentrirt sich bei gold- und silberhaltigen Kupfererzen ein beträchtlicher Theil dieser Metalle. Es ist deshalb von Vivian, Herrmann und Morgan (Berg- und hüttenm. Zeitg. 1857. S. 180. Dingler's Journ. Bd. 143, S. 437,) ein Verfahren zur Zugutemachung des Produkts auf diese beiden Metalle angegeben worden. Die Blöcke werden geschmolzen, granulirt und in einem Röstofen vollständig oxydirt, hierauf mit einem schwefelhaltigen Material beschickt und auf Rohkupfer verschmolzen. Die hierbei entstehenden Metallböden werden nun wiederholt dem Prozesse des Granulirens, Oxydirens, Reducirens etc. unterworfen bis Gold und Silber in einem solchen Verhältniss im Kupfer enthalten sind, dass sie nach einer der bekannten Methoden mit Vortheil abgeschieden werden können.

Säure zu entfernen, Arsen zu verflüchtigen, Eisen aber und die übrigen fremden Metalle zu oxydiren und zu verschlacken, indem einerseits die Luft auf die schmelzende Masse wirkt und sodann das in grossem Ueberschuss entstandene oxydirte Kupfer auf die noch unzersetzten Theile reagirt, die Abscheidung von Metall bewirkend. Die Produkte sind ein Rohkupfer, welches reiner als die meisten Schwarzkupfer des Continents ist und eine kupferreiche zur 4. Arbeit kommende Schlacke. Damit aber diese Wechselwirkung zwischen dem oxydirten und geschwefelten Metall vollständig erfolgt, theilt man die ganze Arbeit in 4 Abschnitte von beinahe gleicher Dauer. Der erste umfasst das eigentliche Rösten mit Bildung von schwefliger Säure und Oxyden, die beiden folgenden sind im Wesentlichen der Reaction des oxydirten Kupfers auf die noch nicht zersetzten Sulfurete gewidmet; im vierten Abschnitt wird diese Reaction vollendet und die gegenseitige Abscheidung bewirkt, einestheils des metallischen Kupfers, welches sich auf der Heerdsohle sammelt, anderntheils der entstandenen Oxyde, welche mit der Kieselerde verbunden, sich als Schlacke absondern. Im Verlauf der Arbeit fügt man von Zeit zu Zeit sehr reiche, oxydirte und geschwefelte Kupfererze hinzu. Die Schmelzöfen für diese Arbeit sind den übrigen sehr ähnlich. Die Dauer der Verarbeitung einer Charge beträgt 24 Stunden. Das Rohkupfer lässt man in Sandformen fliessen. Eine Charge wiegt 2,75 bis 3,75 Tonnen und enthält weissen Stein von 4, Metallstein von 8 und Böden von 6 und 8, sowie etwas reiches Erz, als Zuschlag Sand, Ziegelsteine und Thon. Das Rohkupfer bildet ziemlich dünne Kuchen und hat eine blasige Struktur (blistered copper), es enthält 97 bis 99 Proc. Kupfer und ausserdem geringe Mengen von Eisen, Nickel, Kobalt, Zinn, Arsen und Schwefel. Die Schlacken enthalten 17 bis 20 Proc. Kupfer z. Th. als Oxydul z. Th. als Metall und kommen zum Schmelzen des weissen Concentrationssteins.

10) Raffiniren des Rohkupfers. Die Raffiniröfen sind von derselben Einrichtung und nur etwas kleineren Dimensionen als die Schmelzöfen. Das Gewicht einer Charge, zu deren Verarbeitung circa 24 Stunden erforderlich sind, beträgt 5 bis 6 Tonnen. Es erfolgen davon gegen 91 Proc. Raffinatkupfer und 5 bis 6 Proc. Gaarschlacken. Man unterscheidet sechs

Sorten Raffinatkupfer, von denen das best selected copper aus den Schlacken, Concentrationsstein und dem Metallstein der Extraarbeit oben an stehen und von ausserordentlicher Reinheit sind. Von geringerer Qualität sind das tough copper und tile copper. Die Raffinirschlacke ist porös und von dunkelrother Farbe und enthält Bruchstücke von thonigen Substanzen, die sich von den Ofenwänden ab- und theilweise in der Schlacke aufgelösst haben. Ihre mittlere Zusammensetzung ist nach Le Play 47,4 Proc. Kieselerde, 36,2 Proc. Kupferoxydul, 3,1 Proc. Eisenoxydul, 0,6 Proc. Nickel, Mangan- und Zinnoxydul, 3,2 Proc. Thonerde, Kalkerde und Talkerde, 9 Proc. Kupfer in Körnern.

Die Kupferproduktion Englands aus einheimischen und fremden Erzen beträgt jährlich gegen 600000 Ctr.

B. Verschmelzung oxydirter Erze.

Die Zugutemachung oxydirter Kupfererze auf trocknem Wege besteht in einem reducirenden Schmelzen derselben, welches sowohl in Flammöfen als auch in Schachtöfen ausgeführt werden kann. Nicht unbeträchtliche Mengen dieser Erze werden bei der Verschmelzung der geschwefelten Verbindungen mit verarbeitet, da entweder jene sehr häufig die letztern, obwohl gewöhnlich nur untergeordnet, begleiten und dann nicht erst einer Trennung unterliegen oder wenn sie in grösseren Mengen für sich gewonnen werden, als willkommene Zuschläge beim Schmelzprozess dienen. Da übrigens mit den oxydirten Erzen an den meisten Orten kiesige Erze zusammen vorkommen oder doch die Mehrzahl der Hütten, welche auf die Verschmelzung oxydirter Erze angewiesen sind, kiesige Zuschläge zu erlangen suchen, so ist auch dann gewöhnlich das Verfahren dem bereits beschriebenen in vieler Beziehung ähnlich.

Als Beispiel eines hierher gehörigen, mit besonderen Schwierigkeiten verbundenen Prozesses möge in Nachstehendem die Beschreibung der Zugutemachung armer oxydirter Erze zu Perm im Ural*) folgen.

*) Rivot — Handbuch der theor. prakt. Hüttenk. Deutsch bearb. von Hartmann. 1860. Bd. 1, S. 54

Man gewinnt am westlichen Ural an vielen Punkten Sandstein in dem Kupfererz und zwar Malachit, Lasur, Verbindungen des Kupferoxyds mit Kieselsäure und Vanadinsäure, ged. Kupfer und Kupferkies eingesprengt und zwar mit einem eisenhaltigen Letten zusammen vorkommen. Der Kupfergehalt der Erze beträgt $1\frac{1}{2}$ bis 5 Proc., im Durchschnitt 3 Proc. Die Verschmelzung geschieht unter Zuschlag von Dolomit und Schlacken von der eigenen Arbeit in sehr hohen einförmigen Oefen, die nach Art der Sumpföfen zugemacht sind, bei Anwendung von Holzkohlen. Die Oefen haben, wie die Eisenhohöfen, einen Kohlensack, nur ist bei ihnen die Brustwand eben und senkrecht. Die Weite an der Gichtöffnung beträgt 0,65 Met. und 0,63 Met., im Kohlensack 1,35 und 1,3 Met., in der Formebene 0,6 und 0,8 Met. Die Höhe des Schachts von der Form bis zum Kohlensack 1,6 Met., von hier bis zur Gicht 3,4 Met. Als Zuschläge und Flussmittel wendet man 30 Proc. Dolomit und 20 bis 25 Proc. Schlacken vom Prozess selbst an, ausserdem werden noch Gaarschlacken und kupferhaltiges Gekrätz vom Gaarmachen mit verarbeitet. Die Produkte der Schmelzung sind Schwarzkupfer, Rohstein und Schlacke. Das Schwarzkupfer hält höchstens 90 Proc. Kupfer, ausserdem hauptsächlich Eisen und Kohlenstoff, und sammelt sich im untersten Theile des Stichheerds an, wird mit Kellen ausgeschöpft und in eiserne Formen gegossen. Das Roheisen, welches sich darüber lagert, enthält eine verschiedene Kupfermenge, welche, wenn der Ofen in gutem Gange ist und beide Metalle so flüssig sind, dass sie sich gut von einander trennen können, 3 Proc. nicht übersteigt, dagegen ist der Kupfergehalt gegen Ende der Campagne sehr bedeutend; es wird mit Wasser besprengt und in Scheiben abgehoben, die sogleich mittelst eines Hammers zerschlagen werden. Der Theil der Schlacke, welche mit in den Stichheerd gelangt, enthält stets Granalien und wird deshalb wieder mit verschmolzen, dagegen sind die Schlacken, welche für gewöhnlich abfliessen, von grosser Reinheit und enthalten nur 0,3 Proc. Kupfer. Von 1 Tonne Erz erhält man 0,032 Ton. Kupfer und 0,024 Ton. kupferhaltiges Roheisen. Die Dauer einer Campagne beträgt 7 bis 8 Wochen.

Das Roheisen hält so viel Kupfer, dass es vortheilhaft ist, durch eine zweite Schmelzung beide Metalle von einander

abzuscheiden. Das in Stücken zerschlagene Roheisen wird deshalb mit Holzkohlen in einem Kupoloofen von 2 Met. Höhe gebracht und dort eingeschmolzen. Hat man eine Tonne eingetragen und niedergeschmolzen, so giebt man neue Kohlen auf und lässt die Metalle eine Stunde lang im ruhigen Fluss. Die Abscheidung erfolgt dann besser und man lässt nach und nach das Schwarzkupfer in einen Sumpf von Gestübbe, das Roheisen aber in Pfannen laufen. Zum Umschmelzen einer Tonne kupferhaltigen Roheisens sind 24 Stunden Zeit und 500 Kilogr. Kohlen erforderlich. Das hierbei gewonnene Schwarzkupfer ist sehr eisenhaltig und enthält nicht mehr als 80 Proc. Kupfer. Das Roheisen hält noch etwas Kupfer zurück, ist aber zum Guss von Gegenständen verwendbar, welche keine grosse Festigkeit zu haben brauchen.

Das Gaarmachen des Schwarzkupfers wird im grossen Gaarherd ausgeführt. Die Heerdsohle desselben ist elliptisch und die lange Axe der Länge des Feuerraums parallel. An dem einen Ende der langen Axe befinden sich 2 Formen, an dem andern die Arbeitsthür. Gegenüber dem Feuerraum sind zwei Oeffnungen zum Abstechen des Gaarkupfers, vor denen sich 3 Stichherde befinden. Ueber diesen Abstichsöffnungen ist auch das Flammenloch. Das Gewölbe des Ofens ist in der Mitte 1,4 Met. hoch und hat daselbst eine kreisrunde Oeffnung von 0,68 Met. Durchmesser, welche durch eine mit eisernen Bändern zusammengehaltene Ziegelsteinhaube geschlossen werden kann. An der Seite des Gewölbes gegenüber dem Feuerraum ist noch eine für gewöhnlich verschlossene Oeffnung angebracht, welche dazu dient, beim Abstich des Kupfers die Flamme und den Rauch abzuführen. Man kann in einen dergleichen Ofen bis 3200 Kilogr. Schwarzkupfer einsetzen; diese Quantität wird während 6 Stunden unter Zutritt von Wind langsam eingeschmolzen, hierauf aber der Wind weggenommen und 400 Kilogr. quarzig kiesiges Erz durch die Arbeitsthür eingetragen und mit dem Kupfer vermengt. Die Gangarten verschlacken die während des Schmelzens erzeugten Oxyde, das Schwefeleisen aber und das sich bildende Schwefelkupfer wirken auf das freie oder schon mit Kieselerde verbundene Kupferoxydul zersetzend ein. Dieser Zuschlag vermindert daher den beim Gaarmachen auf die gewöhnliche Weise nicht

zu vermeidenden Kupferverlust sehr wesentlich. Nachdem man die entstandene Schlacke drei Stunden im Ofen gelassen, welche Zeit erfahrungsmässig zur Vollendung der Reaction erforderlich ist, zieht man sie durch die Arbeitsthür heraus. Das Kupfer enthält noch etwas Eisen und eine nicht unbeträchtliche Menge an Schwefel und wird deshalb durch Zutretenlassen von Gebläsewind vollends gereinigt. Das entstandene Kupferoxydul reagirt auf das Schwefelkupfer, wodurch das schon früher erwähnte Aufkochen entsteht. Es sind zu dieser letzten Periode des Gaarmachens bis zum Abstechen 5 bis 6 Stunden erforderlich. Aus dem Stichherde wird das Kupfer mit Kellen ausgeschöpft und in eiserne Formen gegossen. Das Gaarkupfer wird im kleinen Heerde hammergaar gemacht und zwar in Quantitäten von 370 Kilogr., wozu 3 bis 4 Stunden erforderlich sind.

C. Verschmelzung des gediegenen Kupfers.

In der Hütte zu Detroit*) in Nordamerika wird gediegenes Kupfer von dem bekannten Vorkommen am Obersee sowohl in grossen Stücken als auch in Gestalt von verschiedenen Produkten der Aufbereitung in Flammöfen zu Gute gemacht. Die grösseren Stücke sind niemals frei von erdigen Bestandtheilen in ihren Vertiefungen, reiner sind die unter den Pochstempeln gesammelten kleineren Stücke, die gewaschenen Erze aber führen stets eine ziemliche Menge von Gangarten, wie Chlorit, Kalkspath, Quarz, Epidot, deren Gemenge aber leichtflüssig ist, diese Schlieche werden für sich verarbeitet. Die angewendeten englischen Flammöfen haben in der Mitte des Gewölbes eine 1 Met. weite Oeffnung, durch welche die grossen, zuweilen bis 3 Tonnen wiegenden Stücke Kupfer mittelst eines Krahns auf den Heerd gebracht werden können. Diese Oeffnung ist für gewöhnlich durch eine bewegliche Haube, ähnlich wie bei den Treibeheerden, verschlossen. Eine Charge umfasst 4 bis 5 Tonnen, zu deren Einschmelzung je nach der Grösse der Stücke 14 bis 16 Stunden erforderlich sind. In der erhaltenen Schlacke, welche nach dieser Zeit abgezogen wird,

*) Rivot, Kupferhüttenkunde, vervollständigte deutsche Bearbeitung von C. Hartmann. 1860.

sind 3 bis 4 Proc. Kupfer als Oxydul und 3 bis 6 Proc. in Körnern. Man lässt hierauf zu dem Kupfer, welches während des reducirenden Einschmelzens Kohlenstoff aufgenommen hat, so lange Luft treten, bis sich eine hinreichende Menge Oxydul erzeugt hat, welches den Kohlenstoff schnell oxydirt. Durch Polen mit grünen Holzstangen wird endlich das Kupfer von seinem Oxydulgehalt vollständig befreit und sodann in Formen gegossen. Die Dauer der Verarbeitung einer Charge ist 24 Stunden, man verbraucht dabei $2\frac{1}{2}$ Tonnen Steinkohlen und erhält 3 bis 3,5 Tonnen raffinirtes Kupfer. Die kleinen Stücke halten etwas länger auf. Setzgraupen und Schlieche werden in Chargen von 3 Tonnen verschmolzen, die Schlacken gezogen, eine neue Charge eingebracht, diese ebenfalls eingeschmolzen, von den Schlacken befreit und das Kupfer von beiden Chargen raffinirt. Man erhält etwa 50 Proc.

Die Schlacken von sämmtlichen Schmelzungen werden mit Anthracit in einem Kupoloofen umgeschmolzen, wobei absetzbare Schlacken und eisenhaltiges Schwarzkupfer erfolgen, welches raffinirt wird.

II. Zugutemachung der Kupfererze (incl. Kupferhüttenprodukte) auf nassem Wege.

Zur Gewinnung des Kupfers auf nassem Wege benutzt man theils die bereits fertig gebildet vorkommenden Lösungen (Cementwässer) desselben, theils stellt man sich Auflösungen künstlich dar, indem man durch Oxydation geschwefelter Verbindungen Vitriol erzeugt und diesen mit Wasser extrahirt oder Säuren im flüssigen oder gasförmigen Zustande auf oxydirte, oder geröstete geschwefelte Verbindungen einwirken lässt und das entstandene, im Wasser lösliche Kupfersalz auslaugt.

Die natürlich vorkommenden Wässer, aus denen man das Kupfer zu gewinnen sucht und ebenso diejenigen, welche man sich durch Auslaugen gerösteter kiesiger Erze darstellt, enthalten dieses Metall stets als schwefelsaures Salz in Lösung. Die Ausfällung des Kupfers erfolgt dann am häufigsten durch metallisches Eisen und zwar Schmiedeeisen oder Gusseisen, über welches man die Solution fliessen lässt. Das gewonnene Cementkupfer ist indess niemals von solcher Reinheit, dass

es ohne Weiteres auf reines Kupfer verschmolzen werden könnte, vielmehr bildet sich während des Cementationsprozesses mehr oder weniger basisches Eisensalz, welches sich mit dem Kupfer zugleich absetzt und dasselbe nicht unbeträchtlich verunreinigt, so dass es in den meisten Fällen beim Verschmelzen geschwefelter Erze und Produkte mit zugeschlagen oder doch mindestens erst Schwarzkupfer daraus dargestellt werden muss. In neuerer Zeit hat man in Norwegen mit gutem Erfolg durch wohlfeil erzeugtes Schwefelwasserstoffgas im Grossen das Kupfer aus derartigen Lösungen als Schwefelkupfer gefällt, letzteres wird nach dem Trocknen zur Abscheidung des überschüssigen Schwefels einer Destillation unterworfen, der Rückstand aber auf Stein verschmolzen.

Die billige Darstellung oder Erlangung von Schwefel- oder Salzsäure hat jetzt an verschiedenen Orten dahin geführt, aus armen oxydirten Erzen und verschiedenartigen Hüttenprodukten das Kupfer mit grösserem Vortheil zu gewinnen als im Wege des Schmelzprozesses. Derartige Erze lassen sich durch mechanische Aufbereitung nicht anreichern, eine Verschlackung der Gangarten kann aber unter Umständen einen so kostspieligen Schmelzprozess veranlassen, dass eine Verwerthung des Erzes dann unmöglich wird. Freilich ist die Benutzung der Säuren hierbei an gewisse Bedingungen geknüpft, unter denen die schon erwähnte billige Beschaffung sowie auch die Abwesenheit solcher Bestandtheile in grösserer Menge, welche gleichzeitig mit dem Kupferoxyd von der Säure leicht angegriffen und aufgelöst werden, oben an stehen. Man bedient sich auch wohl in solchen Fällen der schwefligsauren Dämpfe, welche beim Rösten von Schwefelverbindungen entwickelt werden und die man durch das zerkleinte und angefeuchtete Erz strömen lässt. Die oben angedeutete Anwendung von Säure bei der Zugutemachung kupfriger Hüttenprodukte hat besonders auf den Hütten Eingang gefunden, wo in Folge gewisser Bestandtheile (Arsen, Antimon, Blei) der verarbeiteten Erze im Laufe des Schmelzprozesses Produkte entstehen, deren Zugutemachung auf trockenem Wege schwierig und mit grossen Kosten und Verlusten verknüpft sein würde. Man extrahirt dann das Kupfer aus diesen nach Befinden vorher gerösteten Produkten mittelst Säure, jene nachtheiligen Bestandtheile aber verflüchtigen sich

entweder bei der Röstung oder verbleiben bei der Lösung im Rückstande und werden so für den weiteren Kupfergewinnungsprozess unschädlich gemacht.

Die Zersetzung der auf diese Weise aus Erzen oder Produkten enthaltenen Kupferlösungen erfolgt auf verschiedene Art. Verdünntere schwefelsaure Solutionen werden durch Eisen oder Schwefelwasserstoff zerlegt, concentrirtere dergleichen versiedet man am häufigsten auf Vitriol, salzsaure Lösungen zersetzt man ebenfalls durch Eisen oder scheidet das Kupfer durch Kalk ab.

Gewinnung von Cementkupfer aus Grubenwässern.

Die natürlich vorkommenden Cementwässer liefern an einigen Orten, namentlich wo grössere Massen kupferhaltiger, leicht verwitterbarer Eisenkiese vorkommen und durch älteren Bergbau aufgeschlossen sind, das Material zu einer nicht unbeträchtlichen Kupfererzeugung. Durch künstliche Bewässerung der von früherher vorhandenen Halden und Abbaue sucht man dann häufig diese Cementwässer zu vermehren und anzureichern.

Als Beispiel möge hier die Gewinnung von Cementkupfer zu Schmöllnitz*) in Ungarn Erwähnung finden. Die dort unterirdisch gebildeten Cementwässer werden durch Pumpen zu Tage gehoben und gelangen mit den über Tage erzeugten Cementwässern nach den Vorrichtungen zur Kupferfällung. Diese bestehen aus 12 Fuss langen, 12 Zoll breiten und 10 Zoll tiefen, mit einander verbundenen und cascadenförmig unter einander liegenden Lutten, sowie Stehlutten, in welche die Wässer zuletzt fallen. In sämmtlichen Lutten ist das Fälleisen regelmässig (gitterartig) aufgeschichtet. Man bedient sich des grauen Roheisens, da bei Anwendung von weissem die Fällung sehr langsam und unvollständig vor sich geht. Auch Stabeisen in Form von Drehspähnen und Abschnitzeln benutzt man zuweilen, wenn die Wässer plötzlich stark kupferhaltig werden oder zufällig das Eisen von ausgeschiedenem Kupfer und Eisensalzen so eingehüllt wird, dass der Contakt zwischen demselben und den Wässern aufgehoben und man

*) Oestr. Zeitschr. für B. und H. 1860. Nr. 33 u. f. 1861, Nr. 5 u. f.

Gefahr läuft, dass nicht völlig entkupfertes Cementwasser in die Fluth gelangt. Durch die verschiedenen Fällluttensysteme, in welchen sich circa 20000 Ctr. Eisen befinden, fliessen in 24 Stunden über 63000 Cubikfuss Wasser mit einem Gehalt von 0,2 Lth. bis 0,8 Lth., im Durchschnitt 0,5 Lth. Der öfters von den Eisenstäben abgekehrte Cementkupferschliech wird nach der Herausnahme durch kupferne Rätter mit zwei Linien grossen Oeffnungen gewaschen, in Kästen gesammelt und zur Hütte geliefert, er enthält zwischen 12 und 80 Proc. Kupfer, im Durchschnitt 56,8 Proc. Vor dem Ausguss in die wilde Fluth passiren die entkupferten Wässer grosse Bassins, damit die noch darin suspendirten Stoffe sich absetzen können. Es ist dies zumeist ockriges Eisensalz, welches auf diese Weise gewonnen und als Farbe verkauft wird. Die jährliche Cementkupfererzeugung in Schmöllnitz kann auf 2500 Ctr. Gaarkupfer veranschlagt werden.

Verarbeitung oxydirter Erze.

Das häufige Zusammenvorkommen armer oxydirter Kupfererze mit solchen Substanzen, welche sich ebenfalls sehr leicht mit Säuren verbinden, wie z. B. die kohlensauren Verbindungen der Kalkerde, Talkerde, des Eisenoxyduls etc. etc. ist Ursache gewesen, dass die Anwendung der Säureextraction bis jetzt auf nur wenige Fälle beschränkt geblieben ist. Es hat deshalb nicht an Vorschlägen und Versuchen gefehlt, das Kupfer in diesen Erzen sowohl durch mechanische Absonderung zu concentriren (Oestr. Zeitschr. für B. und H. 1860. Nr. 5. — Polyt. Centralbl. 1862. Lief. 5) als auch durch Anwendung anderer Lösungsmittel als Säuren zu gewinnen. So ist von Stromeyer (Bergwerksfr. Bd. 22. Nr. 30) die Anwendung einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron mit schwefligsaurem Natron für solche malachit- und lasurhaltige Erze vorgeschlagen worden, welche viel kohlensauren Kalk enthalten, auf welche Beimengung das genannte Lösungsmittel nicht wirkt. Das Kupfer wird aus der erhaltenen Lösung durch Schwefelnatrium als Schwefelkupfer gefällt und auf bekannte Weise zu Gute gemacht. Bischoff*) ist bei Versuchen mit dieser Methode

*) Oestr. Zeitschr. 1860. Nr. 5.

auf praktische Schwierigkeiten gestossen hat andere a. a. Orte jedoch nicht näher angegebene Extractionsmittel aufgefunden. Schaffner*) wendet eine Lösung von Eisenchlorür an, mit welcher das Erz angefeuchtet an der Luft einige Zeit liegen bleibt, die kohlensauren Verbindungen des Kupfers verwandeln sich zum grössten Theil in in Wasser lösliches Kupferchlorid. Das Erz wird hierauf vorsichtig geröstet, damit nur die entstandenen basischen Eisensalze ihr Hydratwasser und den grössten Theil ihrer Säure verlieren und dadurch in verdünnter Salzsäure sehr schwer löslich werden, wobei aber andererseits die Erhitzung nicht so weit getrieben werden darf, dass auch das Kupferchlorid sich unter Entwicklung von Chlordämpfen in in Wasser unlösliches Kupferchlorür umwandelt. Das Erz wird endlich mit Wasser, dem ein wenig Salzsäure zugesetzt ist, ausgelaugt, das Kupferchlorid aber durch Eisen zersetzt. Die Cementationslauge kann wieder als Chlorürungsmittel verwendet werden.

Beispiele. Auf der Grube Virneberg**) in der Nähe von Linz a. Rh. werden oxydirte Erze mit quarziger Gangart aus den alten Halden der Grube, sowie vom Ausgehenden des Ganges mit Hülfe von Salzsäure extrahirt. Die Erze kommen ohne alle Vorbereitung in Quantitäten von 50 bis 60 Ctr. in länglich viereckige Kästen mit doppeltem Boden. In jeden mit Erz gefüllten Kasten gelangt zunächst eine halb gesättigte Lösung aus einem anderen Kasten, so dass das Erz damit bedeckt ist. Nachdem die Flüssigkeit 24 Stunden gewirkt hat, lässt man sie in einen Kasten auf einer untern Sohle laufen, von wo aus sie wieder auf das Erz zurückgepumpt wird. Diese Arbeit wird noch dreimal wiederholt. Die Säure in der Flüssigkeit ist jetzt gesättigt und man lässt die Lösung in die Cementationskästen, in denen sich entweder auf dem Boden oder in Körben aus Weidenruthen, die in die Flüssigkeit eingehängt werden, Eisen in Form von Blechabschnitzeln befindet. Das Kupfer wird unter Bildung von Eisenchlorür ausgefällt. Das Erz ist jedoch noch nicht kupferfrei und man

*) Berg- und hüttenm. Ztg. 1862. Nr. 20.

**) Rev. univers. Bd. IV. p. 158 u. 433. Berggeist 1858. Nr. 45 ff. Allgem. Berg- und Hütten-Ztg. 1859. Nr. 8 ff.

füllt daher den Kasten mit frischer verdünnter Säure von $1^1/_2{}^0$ B. an, lässt die Solution ab und pumpt sie ebenfalls dreimal auf das Erz zurück. Letzteres ist jetzt als vollständig ausgelaugt anzusehen, da das 0,1 Proc. Kupfer, welches sich noch darin befindet, dem Vorhandensein von in schwachen Säuren unlöslichem phosphorsauren Kupferoxyd zugeschrieben werden muss. Die Lösung, welche noch freie Säure enthält, kommt, wie bereits erwähnt, auf einen Kasten frisches Erz zurück. Das ausgelaugte Erz wird mit Wasser gewaschen, letzteres aber einer Cementation für sich unterworfen. Auf 100 Th. Cementkupfer (mit durchschnittlich 50 Proc. Gaarkupfer) rechnet man einen Verbrauch von 72 Th. Eisen und 443 Th. Salzsäure von 20° B. Die Mutterlauge von der Cementation, welche beträchtlich viel Eisenchlorür enthält, überlässt man einige Zeit sich selbst, es scheidet sich ein Präcipitat von basischem Eisenchlorid ab, während ein Gemisch von Eisenchlorür und Eisenchlorid in Lösung bleibt. Diese Flüssigkeit benutzt man wiederum zum Auslaugen der Erze und zur Verdünnung der reinen Säure (das darin enthaltene Eisenchlorid zersetzt das Kupfererz unter Bildung von Kohlensäure, Eisenoxydhydrat und Chlorkupfer).

Auf der zu demselben Werke gehörigen Grube St. Josephsberg werden arme oxydirte Erze durch die sauern Mutterlaugen von der Krystallisation des Eisenvitriols verarbeitet, welchen man bei der Zugutemachung geschwefelter Erze erhält. Die Erze kommen in ähnliche Kästen wie bei der vorher beschriebenen Arbeit und werden ebenfalls zunächst mit einer nur zum Theil gesättigten Lösung von derselben Arbeit aus einem andern Kasten in Berührung gebracht. Die nach kurzer Zeit gesättigte Lösung aber wird abgelassen und durch frische Mutterlauge ersetzt. Die Fällung des Kupfers erfolgt ebenfalls durch Blechschnitzel. Auf 100 Pfd. Cementkupfer mit 50 Proc. reinem Kupfer sind 93,3 Proc. Eisen erforderlich.

Verarbeitung von geschwefelten Erzen und Hüttenprodukten.

Die geschwefelten Verbindungen müssen, ehe man sie der Einwirkung von Lösungsmitteln aussetzen kann, einer

Röstung unterworfen werden. Derselbe schon oben erwähnte Umstand, welcher eine derartige Zugutemachung oxydirter Erze häufig erschwert, kann auch bei den geschwefelten Erzen die Anwendbarkeit des nassen Weges in Frage stellen. Für solche Erze, welche, wie diess wohl zuweilen der Fall, mit Spatheisenstein zusammen brechen, wo eine mechanische Aufbereitung äusserst schwierig ist, empfiehlt Mühlers*) die Anwendung einer neutralen Lösung von Eisenchlorid, nachdem das im Erz enthaltene Kupfer vorher in den metallischen Zustand übergeführt worden ist; es wird dies durch einen anfänglich oxydirend, zuletzt aber reducirend geführten Röstprozess erreicht. Das in Lösung gegangene Kupferchlorid wird durch Eisen ausgefällt, die erhaltene Flüssigkeit aber dient von Neuem als Lösungsmittel, nachdem sie einige Zeit der Luft ausgesetzt gewesen ist.

Beispiele für die Verarbeitung von Erzen. Zu Rio tinto**) im südl. Spanien, ist eine zwischen Thonschiefer und Porphyr stockartig auftretende kupferhaltige Schwefelkieslagerstätte der Gegenstand einer bedeutenden Kupfererzeugung. Der Gehalt der geförderten Erze an Kupfer ist äusserst variabel und kommt im Durchschnitt auf etwa 4 bis 5 Proc. Die Röstung erfolgt in pyramidalen Haufen unter freiem Himmel, das geröstete Erz nebst den Vitriolen aus der Grube kommt in mit doppeltem Boden versehene Auflösungsgefässe. Diese sind entweder ganz aus Mauerwerk hergestellt und dann im Innern mit einer Masse, bestehend aus zersetztem fetten Thonschiefer und Pech überzogen, welche von der Lauge nicht angegriffen wird, oder erhalten im Innern ein Futter von Bretern, welche man mit Werg calfatert und dann ganz mit Pech überzieht. Der 0,75 Met. hoch aufgestürzten Masse wird reines Wasser zugeführt, welches etwa 24 Stunden damit in Berührung bleibt. Nach dem Abzapfen lässt man das Erz einige Tage stehen, dann aber wieder reines Wasser zufliessen. Dieses abwechselnde Zuführen und Abzapfen des reinen Wassers und der Lauge wird so oft — häufig 8 bis 10 Mal — wieder-

*) Ueber drei Methoden von Verhüttung armer Kupfererze, v. Gurlt, Berggeist 1860. Nr. 3 ff.

**) Berg- und hüttenm. Zeitg. 1861. Nr. 30.

holt, bis man sich überzeugt hat, dass alle löslichen Salze entfernt sind. Die Rückstände werden weggestürzt, man sucht indess durch Zuführung von Wasser noch kupferhaltige Lauge daraus zu gewinnen. Die Lauge aus den Reservoirs gelangt zunächst in Klärungssümpfe, dann aber in die Cementationssümpfe, in denen Roheisen liegt. In Folge der starken Verunreinigung der Lauge durch Eisenoxydsalze gehen auf 1 Th. Kupfer gegen 3 Th. Eisen auf. Das Cementkupfer wird in Form von Bällen gebracht, getrocknet und in einem schachtförmigen Röstofen mit eisernem Rost geröstet. Man bezweckt hierdurch eine Zersetzung der im Kupferniederschlag befindlichen schwefelsauren Eisensalze, sowie auch eine Verflüchtigung von Arsen und Antimon, welche ebenfalls darin enthalten sind, und hat den Vortheil, dass man beim Einschmelzen der zusammengesinterten Cementkupfertheilchen auf offenem Heerde weniger Verlust erleidet. Das Gaarkupfer wird im Flammofen bei Holzfeuerung gaar gemacht.

Die Production von Rio tinto ist jetzt auf beinahe 20000 Ctr. Gaarkupfer jährlich gestiegen.

Prozess zu Foldalen in Norwegen. Zu Foldalen findet sich als eine bis 10 Lachter mächtige Lagerstätte im Thonglimmerschiefer kupferhaltiger Schwefelkies von sehr variirendem Gehalt. In früherer Zeit wurden die kupferkiesreicheren Partien mit durchschnittlich 2,5 Proc. Kupfer dem Kernrösten (S. 159) unterworfen, die kupferreicheren Kerne verschmolzen, die oxydische Rinde aber sammt dem von der Scheidung übriggebliebenen ärmeren Kies weggestürzt. Auf diese Weise sind im Laufe der Zeit grosse Halden entstanden, welche sich allmählich vitriolisiren und beim Durchlaufen von Wasser Cementwässer geben. Auch werden rohe Kiese mit 0,5 bis 1,5 Proc. Kupfer in Haufen geröstet und dann der Luft ausgesetzt. Aus diesen Lösungen nun von etwa 9° B. Dicht. und 12 bis 15 Pfd. Kupfer in 100 Cubikfuss, wird das Kupfer nach einer zuerst von Sinding*) angegebenen Methode durch Schwefelwasserstoffgas ausgefällt. Letzteres wird dadurch erzeugt, dass in einem Gasgenerator aus einem beliebigen, am besten aber unverkohlten Brennmaterial brennbare Gase erzeugt und diese

*) Berggeist 1860. Nr. 3 ff. Berg- u. hüttenm. Ztg. 1862. Nr. 15.

bei unvollkommenen Luftzutritt in einen mit Schwefelkies gefüllten Ofen geleitet werden. Bei dem beschränkten Luftzutritt verbrennt wegen seiner grösseren Verwandschaft zum Sauerstoff zuerst das Kohlenoxydgas, während das Kohlenwasserstoffgas in Berührung mit den aus dem Schwefelkies entwickelten Schwefeldämpfen unter Abscheidung von Kohle Schwefelwasserstoff giebt. Das Gas gelangt durch mehrere Kanäle nach dem Fällungsapparat. Derselbe besteht aus einem System von Kammern, auf denen sich Kästen mit Löchern für die Lauge befinden, welche auf diese Weise als Regen in die Kammern fällt und so mit den Schwefelwasserstoffgas vielfach in Berührung kommt. Die behandelte Lauge muss, nachdem das Schwefelkupfer sich abgesetzt hat, mehrmals wieder zurückgepumpt werden, bis alles Kupfer ausgefällt ist. Das Schwefelkupfer wird abfiltrirt und weiter zu Gute gemacht, es enthält 20 bis 40 Proc. Kupfer und ist durch Schwefel und Kohle verunreinigt. Den kupferhaltigen Kies aus dem Kiesofen — alle 24 Stunden wird derselbe gezogen — überlässt man der Einwirkung der Luft, wodurch derselbe bei seiner leichten Oxydirbarkeit in kurzer Zeit ein sehr geeignetes Material zur Gewinnung des Kupfers abgiebt.

In neuerer Zeit hat man ebenfalls in Norwegen*) aus den eisenoxydreichen Krusten der Kerne vom Kernerzrösten durch Einwirkung reducirender Gase auf dieselben, schwammförmiges Eisen dargestellt und dasselbe zur Fällung der etwas erwärmten kupferhaltigen Lösung benutzt.

Prozess auf der Sternhütte bei Linz**). Der mittlere Gehalt der daselbst verarbeiteten armen geschwefelten Erze beträgt 2 bis $2\frac{1}{2}$ Proc. Kupfer. Die Erze unterliegen zunächst einer Röstung in Schachtöfen, deren innerer Raum die Form zweier, mit ihren Basen an einander liegenden abgestumpften Kegel hat. In der Mitte der Höhe münden fünf Luftzuführungskanäle von 6 Quadr.-Zoll Querschnitt in den Ofen ein, vom oberen Theile des Schachtes führt ein Kanal die gasförmigen Produkte nach einer Esse, die Gicht ist geschlossen. Der Ofen wird mit abwechselnden Schichten von

*) Berg- und hüttenm. Zeitung. 1862. S. 24.

**) Rev. univers. Bd. IV. p. 158. Berggeist 1858. Nr. 45 ff.

Erz und Brennmaterial gefüllt, auf 100 Th. geröstetes Erz gehen etwas über 8 Th. magere Steinkohlen auf. Die gerösteten Erze werden zwischen Walzen zerkleint und in grossen Behältern mit einem Gemisch von schwefliger Säure und Wasserdampf behandelt. Die schweflige Säure erhält man beim Rösten von Zinkblende, welches in den Rhodius'schen Gefässöfen geschieht. Ein solcher Ofen besteht aus einem System von 6 neben einander befindlichen Reihen, jede zu 9 unmittelbar über einander liegenden Muffeln, so dass der Deckel einer unteren Muffel den Boden einer oberen abgiebt. Die Muffeln haben eine Tiefe von 8 Fuss 8 Zoll, Breite von 15 Zoll und Höhe von $3^3/_4$ Zoll. Die Feuerung erfolgt auf 7 Rosten, von denen die Flamme durch den Raum zwischen zwei Muffelreihen emporstreicht und oberhalb der Muffeln noch einen Dampfkessel erhitzt. In jede Muffel kommen 51 Pfd. Blende, welche 12 Stunden darin bleiben, jeder Muffel wird Gebläsewind durch eine 1 Zoll weite Düse zugeführt und alle 2 Stunden wird durch ein Schauloch in der Muffelthür die Blende durchrührt. Die entstandene schweflige Säure entweicht auf der Rückseite jeder Muffel durch eine länglich viereckige Oeffnung in einen gemeinschaftlichen Kanal, in welchen sie sich mit dem erzeugten Wasserdampf mengt und geht von da in die Säuerungskästen. Dies sind ausgemauerte Becken mit einem Rost von Basaltsäulen, auf welchem die Erze, die gröberen Stücke nach unten, gestürzt werden; die Dämpfe vertheilen sich unter dem Rost und bilden beim Durchdringen des Erzes schwefelsaure Salze, die theilweise in Lösung unter den doppelten Boden des Bassins fallen. Nach 8 bis 9 Tagen wird das Erz ausgelaugt und zwar zunächst mit schwacher Lauge aus einem anderen Bassin, hierauf mit saurer Lauge von der Kupfercementation und endlich mit reinem Wasser. Man lässt jetzt die Dämpfe wieder 8 Tage auf das Erz wirken, laugt abermals aus und bewirkt nach einer neuen Säuerungswoche die letzte Auslaugung, so dass der Prozess etwa 3 Wochen Zeit erfordert. Die Lösung wird mittelst Schmiede- und Roheisen zersetzt. Man verbraucht dabei 98,4 Proc. Eisen vom Cementkupfer und da dieses etwa 50 Proc. reines Gaarkupfer enthält, etwa 19,68 Proc. vom Gaarkupfer. Das Cementkupfer wird in Schachtöfen

auf Schwarzkupfer verschmolzen und dieses im kleinen Heerde gaar gemacht.

Verfahren von Bechi und Haupt.*) Dasselbe ist unter andern auf dem Hüttenwerk zu Capanno - Vechie in Toskana in Anwendung und zwar ist das behandelte Erz Kupferkies, welcher sich mit sehr wenig Blende und Schwefelkies im Quarz eingesprengt befindet. Der Kupfergehalt der Masse beträgt $1^3/_4$ bis höchstens 2 Proc. Das Erz wird in Quantitäten von 200 bis 250 Tonnen in Haufen zugebrannt, hauptsächlich um die nachfolgende Zerkleinerung zu erleichtern, welche durch Pochen und Mahlen erfolgt, hierauf aber im Flammofen in Quantitäten von 40 bis 50 Ctr. geröstet. Nach $2^1/_2$ bis 3 stündiger Feuerung werden bei etwas gesunkener Temperatur des Ofens 2 bis 8 Proc. Kochsalz unter das Erz gerührt und die Röstung noch 10 bis 12 Minuten lang fortgesetzt, worauf die Chlorürung beendigt ist und das Röstgut aus dem Ofen kommt.

Das Erz wird hierauf mit Wasser ausgelaugt und nur zuletzt Wasser, welches mit Schwefelsäure angesäuert, zu Hülfe genommen um die ungelöst gebliebenen Oxydtheilchen aufzulösen. Das Kupfer wird aus der Flüssigkeit durch Kalkmilch, nach Befinden auch durch Holzaschenlauge gefällt, der Niederschlag aber, der circa 24 Proc. Kupfer enthält, nach dem Trocknen über einem Krummofen auf Stein (dessen Bildung in Folge des Gypsgehaltes des Niederschlages erfolgt) und dieser nach dem Rösten auf Schwarzkupfer, welches im kleinen Heerde gaar gemacht wird, verschmolzen.

Berücksichtigt man das Verhalten des Kochsalzes zu Schwefelmetallen sowie zu freien und schwefelsauren Oxyden beim Rösten (Plattn. Röstprozesse S. 278), so dürfte die Annahme nicht ungerechtfertigt sein, dass bei dem in Rede stehenden Röstprozesse nach der der Chlorürung vorausgehenden kurzen Röstung der grössere Theil der Schwefelmetalle und besonders des Schwefelkupfers sich noch in diesem Zustande in der Beschickung findet. Diese Verbindungen ändern

*) Rev. univers. Bd. II. p. 219. Polyt. Journ. Bd. 147. S. 101. Bullet. d. la Soc. de l'Industr. min. III. 2, 291. Berg- und hüttenm. Ztg. 1858. S. 89. 325.

sich mit Kochsalz gemengt und bei Zutritt von atmosphärischer Luft geglüht mehr oder weniger vollständig in Chlormetalle um und zwar auf die Weise, dass sich zunächst schweflige Säure bildet, die sich durch Contact mit der Luft in Schwefelsäure verwandelt, letztere aber auf das Kochsalz einwirkt und das frei gemachte Chlor die noch unveränderten Schwefelmetalltheile in Chlormetalle umändert.

Verarbeitung von Hüttenprodukten. Auf den Freiberger Hütten wird aus einem Theile des producirten Kupfersteins wie schon S. 105 erwähnt wurde, Kupfervitriol dargestellt. Der 70 und einige Proc. Kupfer und höchstens 0,5 Proc. Eisen enthaltende Concentrationstein wird zu diesem Behufe gepocht und geröstet. Die Röstung zerfällt in ein Vor- und Gutrösten. Beim Vorrösten befinden sich 8 Ctr. Stein während 12 Stunden im Ofen, der Stein wird dann gemahlen und dem Gutrösten in Posten von ebenfalls 8 Centnern 4 Stunden lang unterworfen. Die Auflösung des gut gerösteten Steins erfolgt mittelst Kammersäure in bleiernen Gefässen von 3 Fuss 8 Zoll Höhe und 3 Fuss Durchmesser auf folgende Weise. 4 Ctr. Kammersäure von 48 bis 50° B. mit der gleichen Menge Wasser oder Mutterlauge verdünnt, werden in dem Auflösungsgefäss durch Einleiten vom Dampf zum Kochen gebracht, hierauf aber 2 Ctr. gerösteter Kupferstein unter beständigem Umrühren in kleinen Portionen in die Flüssigkeit eingetragen. Bei ununterbrochenem Umrühren lässt man das Ganze 4 Stunden lang kochen und setzt zur Auflösung der sich ausscheidenden wasserfreien schwefelsauren Salze von Zeit zu Zeit etwas Wasser oder Mutterlauge zu, jedoch nur so viel, dass sich die Dichtheit der Lauge immer zwischen 40 und 42° B. hält. Nach erfolgter Sättigung der Säure wird mit Kochen aufgehört und die Flüssigkeit eine Stunde lang in Ruhe stehen gelassen, damit der fein vertheilte, silberreiche Rückstand sich absetzen und die Lauge sich klären kann. Ist letzteres erfolgt, so wird die Lauge zur weiteren Klärung noch in besondere Klärbottige mittelst bleierner Heber gehoben und von hier nach kurzer Zeit in die Krystallisationskästen abgelassen.

Der im Fass bleibende schlammige Rückstand wird mit Wasser ausgesüsst und durch einen Ablasshahn in den Rückstandssumpf gespült, von Zeit zu Zeit ausgeschlagen, getrocknet und der Bleiarbeit übergeben. Es bleiben davon durchschnittlich 20 Proc. vom Kupferstein mit einem Gehalte von circa 15 Proc. Kupfer, 30 Proc. Blei und 195 Pfdthl. Silber.

Den auskrystallisirten Kupfervitriol, welcher wegen der bedeutenden Concentration der Lauge in seinen Krystallformen etwas unansehnlich ist und leicht noch geringe Mengen mit in die Lauge übergegangenen Silberschlamm enthält, betrachtet man als Rohvitriol und lösst ihn nochmals in bleiernen Gefässen entweder in Wasser oder in Mutterlauge auf. Die nunmehr erhaltene Lauge giebt verkäuflichen Cypervitriol. Die vom Auskrystallisiren des Rohvitriols gewonnene Mutterlauge von 25° B. und saurer Beschaffenheit wird zur Verdünnung der Kammersäure beim Auflösen des Kupfersteins verwendet, bis sie sich in Folge ihres zunehmenden Eisengehaltes hierzu nicht mehr eignet, sie wird dann nach erfolgtem Eindampfen und nochmaligem Auskrystallisiren von Rohvitriol zur Gewinnung des noch in ihr enthaltenen Kupfers entweder durch Eisen zersetzt oder zum Ablöschen gerösteter Erze verwendet. Die vom Krystallisiren des Cypervitriols resultirenden Mutterlaugen werden, so lange sie noch äusserst wenig Eisen halten wiederum zum Auflösen des Rohvitriols benutzt, hierauf aber entweder zur Verdünnung der Säure beim Auflösen des Kupfersteins gebraucht oder so oft eingedampft und dem Krystallisiren überlassen, bis sie mit der abgesetzten Rohlauge zum Ablöschen gerösteter Erze verwendet werden können. Der beim Krystallisiren der eingedampften Cypervitriolmutterlauge gewonnene Vitriol giebt z. Th. noch Cypervitriol, grössten theils aber wird das Produkt mit dem Rohvitriol zusammen nochmals umkrystallisirt.

Sämmtlicher Cypervitriol wird gewaschen und durch Luftheizung getrocknet, er steht den besten Sorten des Handels in keiner Weise nach.

Vom vorgelaufenen Kupfer werden im Cypervitriol gegen 86 Proc., im Rückstande aber etwa 8,5 Proc. angesammelt. Das übrige findet sich zum grösseren Theil in der eisenhaltigen

Mutterlauge und nur ein geringer Theil (2 bis 2,5 Proc.) ist als Verlust anzusehen.

Zu Okerhütte am Communion-Unterharze*) hat man in neuerer Zeit das beim Kupferschmelzen (S. 184) in Folge der Unreinheit der Erze sich ausscheidende, verhältnissmässig silberreiche, speiseartige Schwarzkupfer (Königskupfer) sowie auch andere ähnliche Produkte, anstatt dieselben in den Schmelzprozess zurückzugeben, mit Vortheil auf Kupfervitriol verarbeitet. Das Verfahren gründet sich darauf, dass Kupfer bei Zutritt von atmosphärischer Luft in heisser verdünnter Schwefelsäure sich löst; das im Kupfer enthaltene Silber bleibt dabei fast gänzlich im Rückstande.

Das der Vitriolfabrikation zu unterwerfende Kupfer wird verblasen und granulirt, hierauf aber in mit doppeltem Boden versehene und mit Blei ausgeschlagene Fässer gebracht. Auf den zweiten Boden des Fasses kommen zuerst 4 Zoll hoch gröbere, darüber aber 2 Fuss 4 Zoll hoch feinere Granalien, ein Gefäss fasst etwa 35 Ctr. davon. Man leitet auf die Granalien heisse verdünnte Schwefelsäure in feinen Strahlen, welche durch das dem Luftzutritt ausgesetzte Kupfer hindurchsickert und Vitriol erzeugt. Die Lösung fliesst gemeinschaftlich mit dem schlammigen, Silber und Gold enthaltenden Rückstand in ein mit Blei ausgeschlagenes Gerinne von 190 Fuss Länge, wobei sich die Lauge abkühlt und Vitriol und Schlamm absetzt. Die saure Lauge wird empor gehoben, um aufs Neue zum Auslaugen von Kupfer benutzt zu werden, der ausgeschiedene Vitriol aber gewaschen und aufgelöst. Nach erfolgter Klärung der Lösung wird letztere in ein Krystallisationsgefäss abgelassen, die Mutterlauge aber wieder zum Lösen von Vitriol verwendet, sollte dieselbe indess zu sauer werden, so gelangt sie wieder zum Lösen von Kupfer. Der erhaltene Vitriol ist von grosser Reinheit; der unlösliche Rückstand besteht im Wesentlichen aus schwefelsaurem und arsensaurem Bleioxyd und Kalkerde, metall. Kupfer und goldhaltigem Silber und enthält im trockenen Zustande durchschnittlich 3 Proc. güldisches Silber, 6 Proc. Kupfer und

*) Berg- und hüttenm. Ztg. 1859. Nr. 19. — Kerl, Rammelsberger Hüttenprozesse. 1861.

30 Proc. Blei. Derselbe wird mit Glätte zu Kugeln geformt und mit Zuschlag von Glätte und Schlacken auf Werkblei verfrischt.

Anwendung des Kupfers. Die vorzüglichen Eigenschaften des Kupfers machen dasselbe nächst dem Eisen zu dem nützlichsten Metall. Für sich findet dasselbe nur im gehämmerten oder gewalzten Zustande Anwendung, da es geschmolzen, beim Erkalten leicht blasig wird. Zu Gusswaaren verwendet man seine Legirungen mit Zink und Zinn, welche die erwähnte nachtheilige Eigenschaft nicht zeigen und überdiess härter und weniger leicht oxydirbar sind. Die Legirung mit Zink, welche das gewöhnliche Messing liefert, besteht im Allgemeinen aus 71,5 Kupfer und 28,5 Zink ($Zn^2 Cu^5$), die rothgelbe Legirung, das Rothmessing (Tomback) aus 84,5 Kupfer und 15,5 Zink ($Zn Cu^5$). Die in dem Messing häufig sich findenden geringen Mengen von Zinn und Blei sind theils absichtlich zugesetzt worden, theils in dem angewendeten Kupfer enthalten gewesen. Das schmiedbare Messing ist zusammengesetzt aus 60 Kupfer und 40 Zink, das Aichmetall aus 60,2 Kupfer, 38,1 Zink, 1,6 Eisen. Unter die Legirungen des Kupfers mit Zinn ist zunächst das Kanonen- und Glockenmetall zu rechnen. Zu dem ersteren dienen Legirungen, welche 9 bis 10 Proc. Zinn enthalten, bei Glockenmetall steigt dieser Gehalt bis zu 20 und 25 p. C. Die älteste Bronce bestand ebenfalls aus Kupfer und Zinn mit 75 bis 90 Proc. Kupfergehalt und darüber, später sind hierzu Blei und Zink gekommen. Die neuere Statuenbronce ist eine Legirung von Kupfer mit Zink und Zinn, auch wohl mit Zusatz von Blei in wechselnden Verhältnissen, fast immer aber mindestens eben soviel oder noch mehr Kupfer enthaltend, als das oben erwähnte Rothmessing Einen Hauptbestandtheil endlich in Verbindung mit Zink und Nickel bildet das Kupfer im Neusilber und ähnlichen Legirungen. Beim Neusilber schwankt der Kupfergehalt meist innerhalb 52 bis 63 Proc., der Zinkgehalt zwischen 20 und 31 Proc., der Nickelgehalt zwischen 6 und 22 Proc. Unter den Salzen des Kupfers ist das wichtigste der Vitriol, indem er als Basis für die Darstellung der meisten oxydirten Kupferverbindungen dient und in der Galvanoplastik, Färberei, Kattundruckerei etc. Anwendung findet.

Mit anderen Säuren (Kohlensäure, arseniger Säure) bildet das Kupferoxyd die vielfach benutzten Kupferfarben: Braunschweiger-, Bremer-, Schweinfurter Grün, Mineralblau etc.

Silber.

Eigenschaften. Silber ist das weisseste Metall, aus serordentlich streck- und dehnbar, härter als Gold, weicher als Kupfer und zeigt einen hakigen Bruch. Es krystallisirt in Gestalten des regelmässigen Systems. Das spec. Gewicht des geschmolzenen Silbers ist nach Karsten 10,4282, nach Matthiessen bei 13,2° C. 10,468; durch Pressen und Walzen wird dasselbe erhöht. Sein Schmelzpunkt liegt bei circa 1020° C. Im geschmolzenen Zustande absorbirt es aus der Luft Sauerstoffgas, welches besonders beim raschen Erstarren lebhaft wieder entweicht und das Phänomen des Spratzens hervorbringt. Eine Beimischung unedler Metalle oder eine Decke von Kohlenstaub verhindern diese Erscheinung. Wird Silber über seinen Schmelzpunkt bei Zutritt von Luft erhitzt, so verflüchtigt und oxydirt sich dasselbe etwas. Am leichtesten löst es sich in nicht zu concentrirter Salpetersäure, schwieriger und nur in der Hitze, jedoch ebenfalls vollständig, in concentrirter Schwefelsäure. Von Chlorwasserstoffsäure wird es so gut wie gar nicht angegriffen.

Von den Silbererzen und dem Probiren derselben.

Erze. Das Silber findet man in der Natur nicht selten metallisch für sich als gediegenes Silber, weit weniger häufig in Verbindung mit anderen Metallen (Wismuth, Quecksilber, Antimon, Tellur) und mit Selen. Von grösserem Interesse sind für den Hüttenmann die Verbindungen des Silbers mit Schwefel und anderen Schwefelmetallen, weil sie diejenigen Erze liefern, aus denen der bei weitem grösste Theil dieses Metalls dargestellt wird. Es sind diess ganz besonders folgende:

Silberglanz (Glaserz), Ag mit 87,1 Proc. Ag.

Melanglanz (Sprödglaserz), $\dot{Ag}_5 \dddot{Sb}$ mit 68,49 Proc. Ag zuweilen geringe Mengen von Fe, Cu und As enthaltend.

Eugenglanz (Polybasit), $(\dot{Ag}\ \dot{Cu})^9\ (\dddot{Sb}\ \dddot{As})$ mit 64,3 bis 72,4 Proc. Ag und 10 bis 3 Proc. Cu.

Rothgültigerz und zwar a) lichtes, $\dot{Ag}^3\ \dddot{As}$ mit 65,4 Proc. Ag und b) dunkles, $\dot{Ag}^3\ \dddot{Sb}$ mit 59,9 Proc. Ag.

Miargyrit $\dot{Ag}\ \dddot{Sb}$ mit 36,9 Proc. Ag.

Weissgültigerz, dunkles und lichtes, jenes von Freiberg und Wolfach, $(\dot{Cu}, \dot{Fe}, \dot{Zn}, \dot{Ag})^4\ \dddot{Sb}$ mit 18 bis 31,8 Proc. Ag und 26—15 Proc. Cu; dieses von Freiberg $(\dot{Fe}, \dot{Zn}, \dot{Pb}, \dot{Ag})^4\ \dddot{Sb}$ mit 5,7 Proc. Ag, 38 Proc. Pb und Spuren von Cu.

Silberkupferglanz $\dot{Cu} + \dot{Ag}$ mit 53,0 Proc. Ag und 31,2 Proc. Cu. Kommt an manchen Orten mit Kupferglanz gemengt vor, so dass der Silbergehalt wohl bis 2,9 Proc. fällt und der Kupfergehalt bis 75,5 Proc. steigt $(\dot{Ag} + 9\ \dot{Cu})$.

Nicht unwichtig sind auch die Verbindungen mit Chlor und Brom und zwar besonders folgende:

Chlorsilber (Silberhornerz) Ag Cl mit 75,2 Proc. Ag, sowie die isomorphen Mischungen von Chlorsilber und Bromsilber, z. B. Embolith 2 Ag Br + 3 Ag Cl mit 66,9 Proc. Ag; Megabromit 5 Ag Br + 4 Ag Cl mit 64,2 Proc. Ag; Mikrobromit Ag Br + 3 Ag Cl mit 69,8 Proc. Ag.

Die im Vorstehenden aufgeführten eigentlichen Silbererze sind indess im reinen Zustande nur selten der Gegenstand metallurgischer Prozesse, bei Weitem häufiger finden sie sich in erdigen oder metallischen Substanzen vertheilt. Unter den übrigen Metallen sind es besonders Blei und Kupfer mit denen das Silber vielfach in Erzen zusammengetroffen wird und es ist dann gewöhnlich die Benutzung derselben zugleich auch auf die Gewinnung dieser Metalle gerichtet, ja die Darstellung des Silbers erscheint sogar nicht selten nur als ein Nebenzweck bei der Verarbeitung solcher Erze.

Probirverfahren. Die Bestimmung des Silbergehaltes der Erze (und ebenso der verschiedenen Schmelzprodukte) er-

folgt auf den Hüttenwerken fast durchgängig nur mit Hülfe des trocknen Weges und derselbe bietet auch in den meisten Fällen das einzige Mittel dar, diesen Gehalt mit Genauigkeit zu bestimmen. Die Probe auf nassem Wege kommt höchstens bei der Untersuchung sehr reicher Erze oder des ausgebrachten Silbers (Brand-, Raffinat-, Amalgamirsilber etc.) in Anwendung.

Das Verfahren auf trocknem Wege besteht im Allgemeinen in einem Zusammenschmelzen (Ansieden) der Probesubstanz mit Blei und der darauf folgenden Abscheidung des letzteren vom aufgenommenen Silber, durch ein oxydirendes Schmelzen (Abtreiben). 1 Probirctr. Erz wird mit der sechs- bis zwanzigfachen Menge Probirblei und einer geringen Menge Borax in einem Probirscherben, den Fig. 28 im Durchschnitt zeigt, beschickt, und in einem Muffelofen bei starker Hitze rasch eingeschmolzen. Die Menge des Bleizusatzes richtet sich nach der Beschaffenheit des Erzes, Bleiglanz, sowie Dürrerze mit viel erdigen Bestandtheilen, bedürfen der geringsten Menge an Blei, die Schwefelverbindungen des Eisens und Zinks verlangen einen grösseren Zusatz, der endlich bei kupfer-, nickel- und kobalthaltigen Erzen das Maximum erreicht. Das Erz wird mit der einen Hälfte des Probirbleis im Scherben gemengt, während die andere Hälfte mit dem Borax als Decke dient. Das entstehende Bleioxyd zersetzt die vorhandenen Schwefel-, Antimon- und Arsenverbindungen und verschlackt zugleich mit dem Borax die erdigen und nicht flüchtigen fremden metallischen Bestandtheile, während das Silber mit dem überschüssigen Blei sich vereinigt.

Fig. 28.

Dem raschen Einschmelzen läss man ein etwa 10 bis 15 Minuten dauerndes oxydirendes Schmelzen folgen und giesst endlich die durch stärkere Hitze wieder in dünnen Fluss gebrachte Probe auf ein Blech mit Vertiefungen aus. Das von der Schlacke befreite Blei kommt auf eine bereits in einer rothglühenden Muffel befindliche Kapelle von der Form, wie Fig. 29 im senkrechten Durchschnitt zeigt und aus einer porösen, feuerfesten Masse (Mergel, ausgelaugte Holzasche, Knochenasche) hergestellt, wird hier schnell eingeschmolzen und

Fig. 29.

bei möglichst niederer Temperatur im Schmelzen (Treiben) erhalten, bis endlich bei verstärkter Hitze der Blick erfolgt.

Bei sehr reichen Substanzen nimmt man nur $^1/_4$ bis $^1/_2$ Probirctr., bei sehr armen dagegen wiegt man sich die Probe soweit vervielfacht ab, als man glaubt ein auswägbares Silberkorn zu erhalten. Die einzelnen Proben behandelt man in der beschriebenen Weise, concentrirt die erhaltenen Bleikönige durch wiederholtes Verschlacken zu einem einzigen Regulus und treibt diesen endlich auf der Kapelle ab.

Sämmtliche Silbererze können nach dem mitgetheilten Verfahren auf Silber probirt werden. Die vorgeschlagene Anwendung von Bleioxyd (Glätte oder Bleizucker) anstatt des metallischen Bleies in Verbindung mit Reductions- und Flussmitteln, macht mindestens die Probe umständlicher, ohne dass eine grössere Genauigkeit, als durch obiges Verfahren erzielt wird. Die Benutzung der bei der Probe auf Blei S. 46 aus Bleierzen erhaltenen Könige zur Bestimmung des Silbergehaltes des Erzes, durch Abtreiben derselben, ist höchstens bei bleireichen und zugleich silberarmen Erzen anwendbar.

Auch bei der Probe auf Silber bietet das Löthrohr ein vorzügliches Hülfsmittel dar, um in kurzer Zeit und ohne Anwendung eines grösseren Probirapparates den Silbergehalt einer Substanz hinreichend genau zu ermitteln.*) 0,1 Grm. (1 Löthrohrprobirctr.) Probirgut wird mit derselben Menge Boraxglas und einer nach dem Kupfer- oder Nickelgehalte der Probe sich richtenden Menge feingesiebten Probirbleies, welche desshalb von 5 bis 15 Ctr. geht, gemengt, in ein Cylinderchen von Sodapapier gepackt und in einer etwas ausgeweiteten Vertiefung auf Kohle mittelst einer gut reducirend wirkenden Flamme eingeschmolzen, bis Schlacke oder das mit den erdigen, sowie nicht reducirbaren metallischen Theilen verbundene Boraxglas und Blei in Kugelform neben einander liegen und die Schlacke sich frei von Bleikörnern zeigt. Während des Einschmelzens ist ganz besonders darauf zu sehen, dass die Schlacke fortwährend von der Flamme bedeckt ist. Nach beendigtem Einschmelzen müssen, wenn, wie diess am häufigsten der Fall ist, Schwefel,

*) Plattner, Löthrohrprobirkunst, 3. Aufl. S. 526.

Arsen und Antimon vorhanden sind, von denen ein Theil in das Blei mit übergegangen ist, diese Stoffe durch ein oxydirendes Behandeln des Bleikornes verflüchtigt werden, bis dasselbe durch eine lebhafte Bewegung seine Reinheit verräth und (mit Ausnahme kupferhaltiger Proben) nach dem Erkalten eine bleigraue Farbe zeigt. Das Abtreiben des Bleikornes erfolgt auf einer Unterlage von Knochenasche, welche zu diesem Behufe in eine eiserne Form (Kapelleneisen) mittelst eines eisernen Stempels geschlagen worden ist. Die Operation muss indess in zwei Theile getheilt werden, in das Haupttreiben, bei welchem der grösste Theil des Bleies als Glätte entfernt wird und in diesem Zustande neben dem Bleikorn erstarrt und in das Feintreiben, bei welchem man das nach dem Erkalten aus der Glätte herausgenommene Körnchen auf einer neuen Kapelle zum Treiben bringt und in der Weise erhitzt, dass — wegen des vollständigen Einsaugens der Glätte in die Kapelle — nur der nächste Umkreis um dasselbe ins Glühen kommt, bis die Erscheinung des Blickens stattgefunden hat. Bei kupferreicheren Proben erscheint das Körnchen gewöhnlich nicht von reiner Silberfarbe und Kugelform, man muss daher demselben noch circa 1 Ctr. Blei zusetzen und das Treiben wiederholen. Bei einem Gehalte von 0,5 Proc. Silber und darüber wird das Körnchen gewogen, bei niedrigerem Gehalte aber der Durchmesser desselben zwischen zwei convergirenden Linien auf einen besonders dazu construirten Maasstab gemessen und daraus der Gehalt der Substanz an Silber berechnet.

Von den Silberproben auf nassem Wege möge hier nur das Gay-Lussac'sche Verfahren*) erwähnt werden. Dasselbe besteht in der Ausfällung des durch Salpetersäure in Lösung übergeführten Silbers mittelst einer Kochsalzlösung von bestimmten Gehalt, aus deren verbrauchter Menge sich der Silbergehalt ergiebt. Das Verfahren ist ursprünglich nur für Silber und seine Legirungen mit Kupfer und Gold bestimmt, wird, wie schon erwähnt, auf Hüttenwerken nur selten zur Bestimmung des Silbergehaltes von Erzen ausgeführt und

*) Gay-Lussac, vollst. Unterr. über das Verfahren Silber auf nassem Wege zu probiren. Uebers. v. Liebig, 1833. — Mulder, die Silber-Probirmethode, 1859.

ist dann auch nur bei den reichsten Erzen anwendbar. Der Probe muss eine annähernde Bestimmung des Silbergehaltes auf trocknem Wege vorhergehen, nach dieser letzteren wird von der Substanz so viel eingewogen, dass in dieser Quantität eine geringe Menge mehr als 1 Grm. reines Silber sich befindet. Letzteres wird zunächst durch Zusatz von 100 Cub.-Cent. Normal-Kochsalzlösung ausgefällt, die Fällung der noch in der Flüssigkeit befindlichen geringen Menge Silber aber durch allmähliches Hinzufügen einer 10mal verdünnteren Kochsalzlösung vollendet. Aus der Summirung des Verbrauchs der beiden Lösungen ergiebt sich der Silbergehalt.

Gewinnungsmethoden des Silbers.

Die verschiedenen Methoden, welche sich dem Hüttenmann zur Gewinnung des Silbers darbieten und bei deren Auswahl er hauptsächlich die Beschaffenheit der zu verarbeitenden Erze und Produkte berücksichtigen muss, führen entweder auf trocknem oder nassem Wege zum Ziel. Bei dem Verfahren auf trocknem Wege oder durch die Schmelzarbeit dient stets das Blei als Extractionsmittel für das Silber. Ein sehr grosser Theil der verarbeiteten Silbererze besteht aus silberhaltigen Blei- und silberhaltigen Kupfererzen, es ist dann bei der Zugutemachung auf trocknem Wege die Behandlung der Erze von den Blei- oder Kupferschmelzprozessen nicht verschieden, das silberhaltige Blei von den Bleierzen aber, sowie dasjenige, welches man durch Zusammenschmelzen der Produkte der Kupferarbeiten mit Blei, Bleioxyd oder Bleierzen erhält, unterwirft man einem Oxydationsprozess (dem Abtreiben) wodurch das Blei vom Silber getrennt wird. Sehr reiche und reine Erze setzt man gewöhnlich gleich bei der letztgenannten Operation mit zu; silberarme Erze, welche kein Metall enthalten, welches als Ansammlungsmittel für das von den erdigen Beimengungen abgeschiedene Silber dienen könnte, verschmilzt man zunächst mit Schwefelkies (Roharbeit), wobei jene Beimengungen verschlackt werden und der Silbergehalt in dem Schwefeleisen (Rohstein) angesammelt wird. So einfach das schon seit den ältesten Zeiten bekannte und benutzte Verfahren der Verbleiung an und für sich ist, so leidet dasselbe

doch bei seiner Anwendung auf Kupfererze oder die daraus erzeugten Produkte an grossen Mängeln und hat deshalb in solchen Fällen fast überall neueren und entschieden zweckmässigeren Prozessen auf nassem Wege Platz machen müssen.

Die Methoden das Silber auf nassem Wege aus Erzen und Produkten zu extrahiren, bestehen entweder darin, dieses Metall mit Quecksilber zu vereinigen, und aus dieser Verbindung durch Glühen derselben das Quecksilber wieder abzuscheiden (Amalgamation) oder in der Ueberführung des Silbers in schwefelsaures Silberoxyd oder Chlorsilber durch einen Röstprozess, Ausziehen des Silbersalzes im ersteren Falle durch Wasser, im andern Falle aber durch Lösungsmittel verschiedener Art, wie Kochsalz, unterschwefligsaures Natron etc. und Ausfällung des gelösten Silbers.

I. Gewinnung auf trocknem Wege.

A. Darstellung von silberhaltigem Blei.

a) Verarbeitung sehr reicher Erze. Dergleichen Erze sind nicht häufig Gegenstand metallurgischer Prozesse. Man verschmilzt sie entweder in Tiegeln (von Graphit oder Thon) oder bringt sie unmittelbar auf den Treibeheerd, nachdem das Werkblei zum Treiben eingeschmolzen ist. Das letztere Verfahren ist wohlfeiler und vollkommener. Beim Schmelzen in Tiegeln giebt man zur Zersetzung des Schwefelsilbers einen Zuschlag von Blei und Eisen, letzteres wirkt ebenfalls zersetzend auf das entstehende Schwefelblei ein. Bei Abwesenheit von erdigen Substanzen fügt man etwas Pottasche und Glas zu. Die Zersetzung ist übrigens um so vollkommener, je weniger Kupfer im Erze vorhanden ist. Das erhaltene Metall wird dem Feinbrennen unterworfen. Wird das Erz beim Abtreiben des Werkbleies zugesetzt (eingetränkt), so bewirkt das Blei die Zersetzung des Schwefelsilbers, das entstandene Schwefelblei aber wird durch die beim Treibeprozess sich bildende Glätte vollständig wieder zerlegt.

Auf Andreasberger Hütte z. B.*) tränkt man reiche Silbererze mit einem Gehalte von 10 Proc. Silber und darüber

*) Kerl, der Oberharzer Hüttenprozess. 1860. S. 694.

beim Treiben armer Werke ein. Sobald der Abstrich anfängt in Glätte überzugehen, stellt man das Gebläse ab, streut den reichen Schliech in Quantitäten von 1 bis 2 Ctr. mittelst einer eisernen Kelle aufs Treiben und feuert etwa 1 Stunde scharf. Das Erz röstet hierbei ab, sein Silbergehalt senkt sich ins Blei, es kommt Alles in dünnen Fluss und die erdigen Bestandtheile geben bei gleichzeitig angelassenem Gebläse eine Schlacke, welche mit dem Streichholze abgezogen und dem Bleischmelzprozess zugetheilt wird. Das Treiben nimmt dann seinen gewöhnlichen Verlauf.

b) Verarbeitung silberhaltiger Bleierze im gerösteten oder ungerösteten Zustande, gewöhnlich auch mit wenig silberhaltigen Kupfererzen. Da in den Bleierzen nur selten kein Silber angetroffen wird, so dienen auch gewissermaassen die bei der Zugutemachung der Bleierze beschriebenen Methoden, auf welche deshalb hier verwiesen werden muss, als Vorarbeit für die Gewinnung des Silbers. In vielen Fällen sind den Bleierzen mehr oder weniger Kupfererze beigemengt, dieser Kupfergehalt, welcher sich nebst etwas Silber im Stein ansammelt, führt dann zuletzt immer dahin, dass diese Bleischmelzprozesse den Charakter der Kupferschmelzoperationen annehmen. Der Silbergehalt des Kupfersteins oder Schwarzkupfers wird dann entweder unbeachtet gelassen, wenn er äusserst gering ist, oder nach einer später zu beschreibenden Methode gewonnen.

c) Verschmelzung silberhaltiger Erze auf Stein und Entsilberung desselben, sowie der bei der Verarbeitung silberhaltiger Blei- und Kupfererze gefallenen Steine durch Blei. Arme Silbererze, welche entweder gänzlich bleileer oder doch sehr geringhaltig an Blei sind, unterwirft man, wie schon angeführt wurde, der Roharbeit. Der aus dem entweder im Erze bereits vorhandenen, oder wenn dies nicht der Fall, absichtlich zugesetzten Schwefelkiese entstandene Rohstein, wird, sobald derselbe nicht sehr kupferhaltig und zugleich gänzlich bleileer, unter welchen Umständen seine weitere Verarbeitung zweckmässiger im Wege des Kupferschmelzprozesses (s. d.), seine Entsilberung aber vortheilhafter durch eine der später mitgetheilten Methoden auf nassem Wege erfolgt, im gerösteten oder zugebrannten Zustande der Ver-

bleiung unterworfen. Der Rohstein spielt hierbei eine andere Rolle als ein Erz von demselben Silbergehalte, er befördert ganz besonders das Schmelzen, schützt einen grossen Theil des Bleies gegen Verschlackung und vertritt bei gerösteten Bleierzen den kostspieligen Zuschlag von Präcipitationsmitteln, so dass dadurch die Kosten seiner Erzeugung wieder gedeckt werden.

Bei der Verschmelzung der Erze auf Rohstein ist es eine mehrfach gemachte Erfahrung, dass die Ansammlung des Silbers in diesem Produkte in gewissen Grenzen bleiben muss, wenn man sich nicht bedeutenden Silberverlusten aussetzen will, diese Grenze scheint bei einem Gehalte von 0,16 bis 0,2 Proc. Silber zu liegen. Die Verluste kommen daher, dass in der entstandenen Rohschlacke unvermeidlich Rohsteintheilchen mechanisch zurückbleiben, also der Silbergehalt der Schlacken und der Silberverlust überhaupt mit dem höheren Gehalte des Rohsteins steigt. Die Rohbeschickungen halten gewöhnlich zwischen 30 und 50 Proc. Rohstein*), es ist dies wenigstens dasjenige Verhältniss, welches sich erfahrungsmässig am besten erwiesen hat und welches entweder durch besondere Kieszuschläge zu ergänzen ist, wenn die Silbererze, wie es häufig der Fall, den nöthigen Kies nicht enthalten oder im Gegentheil durch Rösten eines Theiles des Kieses hergestellt werden muss. Zu beachten ist übrigens die Beschaffenheit des Kieses, welcher nicht immer aus ganz reinem Schwefelkies besteht, sondern häufig auch andere steingebende Verbindungen enthält. Kupferkieshaltiger Schwefelkies ist nicht nachtheilig, da im Gegentheil der Kupferkies dem Schwefelkiese eine stärkere Kraft in Betreff der Silberansammlung mittheilt, Arsenkies und Zinkblende hingegen schwächen diese

*) Diese Probe auf Rohstein, durch welche nur eine Trennung der erdigen Gemengtheile von den metallischen Theilen bewirkt werden soll, wird auf folgende Weise ausgeführt. 1 Probirctr. Erz wird mit 1 Ctr. Boraxglas, 1 Ctr. Fenster- oder Bouteillenglas und 10 Pfd. Kolophonium gemengt, in eine Probirtute geschüttet, mit 3 Ctr. Kochsalz bedeckt und die mit einem Deckel versehene Tute $^1/_2$ Stunde lang in der Muffel eines Probirofens oder $^3/_4$ Stunde lang in einem Windofen erhitzt. Nach dem Erkalten findet sich am Boden der Tute ein Rohsteinkönig. Es bildet sich hierbei und ganz besonders bei schwefelreichen Erzen in Folge einer Einwirkung von Schwefel auf den Borax, leicht etwas Schwefelnatrium, welches mit in den Rohstein übergeht und demselben die Eigenschaft ertheilt, an der Luft zu zerfallen.

Ansammlungskraft und wirken auf spätere Prozesse nachtheilig ein. Hinsichtlich der Schlackenbildung ist zu bemerken, dass die Roharbeit am besten geht, wenn eine zwischen Bi- und Singulosilikat innestehende Schlacke erzeugt wird. An manchen Orten schlägt man mit Vortheil die bei der Zugutemachung der Bleierze gebildeten Singulosilikatschlacken bei der Roharbeit zu. Das Verschmelzen der Rohbeschickungen geschieht sowohl in Schachtöfen als auch in Flammöfen. Enthalten die Erze ausser Schwefelkies auch mehr oder weniger Zinkblende, so ist der im Flammofen erzeugte Stein bei weitem zinkreicher, als der beim Schachtofenbetrieb gefallene (s. S. 113 u. f.).

Beispiele für den Betrieb der Roharbeit. Auf den Freiberger Hütten wurden früher die silberarmen Dürrerze mit den kiesigen Erzen unter Zuschlag von Bleischlacken der Roharbeit über Schachtöfen unterworfen und dadurch der für den Betrieb der Bleiarbeit erforderliche Rohstein erhalten. Aus ökonomischen Gründen hat dieser Schmelzprozess der bereits S. 105 beschriebenen Bleischlackenarbeit weichen müssen. Ausser dieser letztgenannten Arbeit sind auch zuweilen silberarme Dürrerze und Zuschlagerze, letztere zum Theil geröstet, ohne allen Zuschlag über Flammöfen auf Rohstein verschmolzen worden. Der mit dieser Arbeit indess fast stets verbunden gewesene unreine Schmelzgang hat dieselbe nicht zur currenten Einführung gelangen lassen. Mehrfach hat man eine Concentration des erzeugten Rohsteins versucht und zwar sowohl in der Weise, dass man denselben z. Th. zubrannte und dann mit hochsilicirten Schlacken (alten Rohschlacken) und geringem Kieszuschlage verschmolz, als auch in neuerer Zeit unter Anwendung eines Zuschlags von Schwerspath und Quarz (s. S. 196 Anmerk.). Dieselben Nachtheile aber, mit welchen die Erzeugung eines zu reichen Rohsteins bei der Roharbeit verbunden ist, haben sich auch bei dieser Concentrationsarbeit geltend gemacht und daher ihre Einführung bis jetzt verhindert. Die Entsilberung des Rohsteins findet durch die bereits S. 96 u. f. beschriebene Bleiarbeit statt. —

Schmelzprozess zu Kongsberg in Norwegen.*) Die

*) Berg- und hüttenm. Zeitung 1855. S. 99; und Privatmitth.

in der Umgegend von Kongsberg in Glimmer-, Thon-, Talk- und Hornblendeschiefern aufsetzenden, mit Kalkspath, Braunspath, Schwerspath und Quarz ausgefüllten Gänge führen in Begleitung von etwas Bleiglanz, Blende, Kupferkies und Magnetkies, Silbererze und zwar hauptsächlich gediegenes Silber, ebenfalls häufig Glaserz, seltener Sprödglaserz und Rothgültigerz. Man erhält aus den geförderten Erzen zunächst: Mitteleerz, die edelsten Geschicke, im Durchschnitt 30 Mark Silber im Ctr. haltend, häufig aber auch mit einem Gehalte von 20 bis 30 Proc.; Scheideerz mit durchschnittlich 2 Mark; Malm, hauptsächlich die oben erwähnten Sulfurete von Blei, Zink, Kupfer und Eisen und auch Gangstücke, in denen kein Silber mit blossem Auge wahrzunehmen ist. Alle drei Sorten werden denselben Aufbereitungsarbeiten unterworfen, wegen des sehr verschiedenen Silbergehaltes aber die Produkte derselben getrennt gehalten. Das beim Nasspochen zurückbleibende gediegene Silber sowie der sehr reiche Schliech mit 75 bis 80 Proc. Silbergehalt, werden beim Feinbrennen des Silbers zugesetzt, die übrigen Schliche aber durch eine Roh- und Bleiarbeit zu Gute gemacht.

Bei der Roharbeit werden die ärmeren, $^3/_4$ bis 3 Lth. Silber haltenden Schliche mit 50 Proc. eisenoxydulreicher Schlacke von einer der folgenden Arbeiten und der erforderlichen Schwefelkiesmenge in einem 14 Fuss hohen Ofen, welche mit dem bereits Bd. I. S. 267 beschriebenen Winderhitzungsapparate versehen ist, verschmolzen, wobei Rohstein mit 8 bis 10 Lth. Silber und Rohschlacke mit $^1/_8$ bis $^1/_{16}$ Lth. fällt. Der in Stadeln mit vier Feuern zugebrannte Rohstein wird mit den reichen Schliechen über einen ähnlichen Schachtofen durchgesetzt und im Stichheerde in flüssiges Werkblei, welches bereits einen Silbergehalt von 4 bis 10 Mark hat, eingetränkt (wobei dasselbe Quantum Blei zweimal zum Eintränken dient) und zwar so, dass der bei je zweitem, viertem etc. Abstiche fallende Stein nochmals durchgesetzt wird. Das Werkblei reichert sich dadurch bis auf 24—30 Mark an und wird dann abgetrieben. Der gleichzeitig fallende Bleistein hat einen Gehalt von 3 bis 4 Mark. Die sehr frische Schlacke mit 1 Lth. Silber und darüber geht zur Roharbeit. Den rohen Bleistein setzt man in einem Krummofen durch und tränkt

ihn in Werkblei mit 3 bis 4 Mark Silber im Stichheerde ein. Das Blei kommt dadurch bis auf 9—10 Mark Silber und wird nur zum Einträuken des Rohsteins verwendet, der Bleistein hält nach der Entsilberung noch ungefähr 25 Lth. Nach 2 bis 3maligem Zubrennen wird er verschmolzen und in armes (2märkiges) Werkblei eingetränkt, dessen Gehalt dadurch auf 18 bis 20 Mark steigt, worauf es zum Abtreiben kommt. Es erfolgt Kupferstein mit 40 Proc. Kupfer und 3 bis 4 Mark Silber, der mit armen Werkblei von vorhergehenden Kupfersteinentsilberungen und bleiischen Produkten der Treibearbeit mehrmals über einem Krummofen durchgesetzt und zuletzt in reines Blei eingetränkt wird, welches man kauft. Der Kupferstein wird dadurch auf $^1/_2$ Lth. entsilbert und hierauf zu Schwarzkupfer verarbeitet.

Man verliert beim Kongsberger Silberschmelzprozess im Ganzen pro Mark ausgebrachtes Silber bei den Roh- und Bleiarbeiten durchschnittlich 1,5 Pfd. Blei und gewinnt 0,5 bis 1 Pfd. Kupfer. —

Auf den Silberhütten im Altai*) werden unter schwierigen und ziemlich ungünstigen Verhältnissen Silbererze mit einem Gehalte von $1^3/_4$ bis 2 Solotn. Silber im Pud zu Gute gemacht. Die nicht metallischen Begleiter der Erze, welche gegen die metallischen bedeutend vorwalten, sind meist schwer schmelzbar und bestehen aus Quarz und mit Schiefern, Hornstein etc. vermischten Schwerspath. Bei dem Mangel an Kies in den Erzen ist man genöthigt, die Rohsteinerzeugung durch Schwerspath zu bewirken und beobachtet deshalb, dass in der Schicht $^1/_3$ schwerspäthige Erze enthalten sind. Die Roharbeit zerfällt in eine arme und reiche, bei der reichen erstreckt sich der mittlere Gehalt der Erze in der Schicht auf 2 bis 3 Solotn., bei der armen bis auf $1^1/_4$ bis $1^3/_4$ Solotn. Man beschickt 200 Pud Erz mit 35 bis 60 Pud sogenannten Herd-Rohstein, ein Produkt desselben Schmelzens, bei welchem jedoch mit Blei der grössere Theil des Silbers schon herausgezogen wurde; ferner kommen hinzu 40 bis 60 Pd. Kalkstein, sowie beim reichen Schmelzen 20 Pd. Seesalz, welches jedoch sehr viel schwefelsaures Natron enthält und ebenfalls

*) Berg- und hüttenm. Zeitung 1858. S. 137.

zur Steinbildung mit beiträgt. Ausserdem kommen noch unreine Schlacken derselben Schmelzung hinzu. Die Verarbeitung erfolgt in Oefen, welche den S. 116 bei der Zugutemachung der Bleierze ebendaselbst in Anwendung befindlichen sehr ähnlich sind. In 24 Stunden werden 400 Pud Erz mit allen Zuschlägen durchgesetzt. Die Produkte des Schmelzens sind: Rohstein mit 6—7 Solotn. Silber beim armen und 8—9 Solotn. beim reichen Schmelzen, er enthält 25 bis 35 Proc. Eisen, 7—15 Proc. Kupfer, 15—20 Proc. Baryum, 3—8 Proc. Blei, ausserdem noch etwas Zink und Antimon und bei Zusatz von Salz 2—5 Proc. Natrium, seine Entsilberung erfolgt durch die Einträukarbeit. Die reinen Schlacken kommen auf die Halde, vor und nach dem Abstechen jedoch erhält man unreine, die wieder auf die Schicht kommen. Die Schlacken enthalten 5 bis 15 Proc. Baryt und sind entweder Trisilikate oder Gemenge von Bi- und Trisilikaten. —

Die Entsilberung von Roh-, Blei- und Kupferstein erfolgt sowohl durch Behandeln derselben im ungerösteten Zustande mit metallischem Blei, als auch durch Verschmelzen im gerösteten Zustande mit rohen oder gerösteten Bleierzen oder bleireichen Produkten. Die Behandlung der rohen Steine mit Blei gründet sich auf die Zersetzung des Schwefelsilbers durch metallisches Blei unter Bildung von Schwefelblei und Abscheidnng von Silber, welches in das überschüssig zugesetzte Blei geht. In je innigere Berührung man den geschmolzenen Stein mit dem flüssigen Blei zu bringen vermag, desto vollkommener findet die Entsilberung statt, vollständig ist jedoch die Zerlegung niemals und es ist nur möglich den Silbergehalt durch wiederholte Behandlung des Steins mit frischem Blei bis zu einem gewissen Grade herabzuziehen. Die Methode, nach welcher man diese Silber-Extraction bis jetzt ausgeführt hat, sind entweder die sogenannte Eintränkarbeit, bei welcher der geschmolzene Stein in einem besondern Heerde mit flüssigem Blei umgerührt wird, oder das Schmelzen durch die Bleisäule (hydrostatische Schmelzen) wobei der geschmolzene Stein durch eine Säule von geschmolzenem Blei empor zu treten gezwungen wird.

Als Beispiel für die Eintränkarbeit möge hier das Verfahren in der Kürze Erwähnung finden, welches man auf den

oben erwähnten Hütten im Altai bei der Entsilberung des Rohsteins befolgt. Nachdem man früher den beim Erzschmelzen erhaltenen Rohstein auf grossen Heerden einschmolz und mit Blei verarbeitete, geschieht diese Arbeit jetzt in kleinen Heerden, die bei zwei zu einander gehörigen Schachtöfen aufgeführt sind. In diese gut angewärmten und mit Kohlen beschickten Heerdöfen, in denen die Hitze durch ein Gebläse unterhalten wird, lässt man zwei- oder dreimal in 24 Stunden aus beiden Schachtöfen auf einmal den angesammelten Rohstein, so dass man jedesmal 30 bis 50 Pud davon erhält. Die zufällig mit übergeführte Schlacke zieht man ab und giebt dann Blei auf. Die Quantität desselben hängt vom Gehalt des Rohsteins ab, je reicher er an Silber und Kupfer ist, desto mehr Blei braucht man. Gewöhnlich wendet man soviel an, als ungefähr Rohstein auf dem Heerde befindlich ist, man giebt indess nicht auf einmal das Blei auf, sondern theilt es in drei und beim reichen Rohstein in vier Theile, die einer nach dem andern aufgegeben werden. Das erste Aufgeben ist gewöhnlich reicheres Blei von 10 bis 12 Solotn. Silber p. Pud; man stellt es an der Vorderwand des Heerdes auf, wo weniger Metallverbrand stattfindet, als an der Formmauer. Sobald das geschmolzene Blei den Rohstein durchdringt und auf den Boden des Heerdes gelangt, bringt man eine nasse Holzstange in den Heerd, die ein Sprudeln und eine Bewegung der geschmolzenen Masse veranlasst und dadurch die Berührungspunkte des Bleies und Rohsteins vermehrt. Das auf dem Boden des Heerdes angesammelte Blei lässt man ab und setzt auf den zurückbleibenden Rohstein den zweiten Satz Blei und in derselben Art den dritten und vierten, mit welchen letzteren auch der nur 1 bis 2 Solotn. Silber noch enthaltende Rohstein abgelassen wird. Dieses Produkt, Heerdrohstein genannt, wird mit den Erzschichten zusammen verschmolzen. Sehr vortheilhaft auf die Entsilberung und auf den Bleiverbrand wirkt ein Zuschlag von 5 bis 10 Proc. Eisen in kleinen Stücken, wodurch das Schwefelsilber vollständiger zerlegt und ebenso das vorhandene Schwefelblei zersetzt wird. Das Werkblei vom ersten Aufgeben enthält gegen 20 Solotn. Silber und wird abgetrieben, dasjenige vom zweiten Aufgeben, welches gegen 10 Solotn. Silber enthält, bildet beim nächstfolgenden

Rohsteinschmelzen das erste Aufgeben, das Blei vom dritten Aufgeben geht als zweites zum nächsten Schmelzen über und so fort. Zum vierten Aufgeben nimmt man gewöhnlich Glätte oder aus derselben gewonnenes, schon abgetriebenes Blei.

Das zuerst von Gren angegebene hydrostatische Schmelzen hat sich trotz der von Menzler*) hierzu construirten und mehrfach ausgeführten verbesserten Vorrichtungen keiner dauernden Anwendung zu erfreuen gehabt, da das Zumachen des Ofens ziemlich künstlich ist, das Schmelzen viel Aufmerksamkeit erfordert und trotzdem die Entsilberung immer mehr oder weniger unvollständig bleibt.

d) Verschmelzung von silberhaltigem Roh- oder Schwarzkupfer mit Blei (Saigerprozess). Dieser Prozess beruht darauf, dass, wenn man silberhaltiges Kupfer in bestimmtem Verhältniss mit Blei zusammenschmilzt und die Legirung erstarren lässt, sich hierbei ein grosser Theil des Bleies mit Silber ausscheidet und ein mechanisches Gemenge von silberhaltigem Blei und einer aus etwa 1 Gwth. Blei und 3 Gwth. Kupfer bestehenden Legirung von bedeutend geringerem Silbergehalte zurückbleibt. Wird dieses Gemenge bis zum Schmelzpunkte des Bleies erhitzt, so fliesst nur das silberhaltige Blei ab, jene strengflüssige Legirung aber bleibt zurück. Das Saigern ist ein sehr unvollkommener, mit grossen Verlusten an Blei, Silber und Kupfer verbundener Prozess, der eine Menge von Nacharbeiten mit den dabei nothwendigerweise entstehenden Zwischenprodukten im Gefolge hat. Zwar hat man durch eine zweckmässigere Eintheilung der Arbeiten und durch angemessenere Benutzung der Zwischenprodukte im Laufe der Zeit auch bei ihm wesentliche Verbesserungen vorgenommen, allein wegen des immer unvollständigen Erfolgs, der beträchtlichen Metallverluste und des grossen Kostenaufwandes ist der Prozess fast überall durch vollkommnere Methoden auf nassem Wege verdrängt worden.

Der Gang des Saigerprozesses ist in der Kürze im Allgemeinen folgender**). Das silberhaltige Schwarzkupfer wird

*) Erdm., Journ. f. ök. Chemie. Bd. XVI. 42.

**) Wegen specieller Beschreibung des Saigerprozesses s. Karsten's Syst. d. Metall. Bd. V. S. 421, sowie Kerl's Oberharzer Hüttenprozesse. II. Auflage 1860.

entweder mittelst Pochwerk oder durch Granuliren zerkleint und hierauf mit metallischem Blei oder bleiischen Produkten in Schachtöfen, welche niedrige Spuröfen mit offenem oder verdecktem Auge sind, zusammengeschmolzen (gefrischt). Nach Karsten muss das zu erhaltende Metallgemisch erfahrungsmässig möglichst genau aus 3 Th. Kupfer und 11 Th. Blei bestehen und ebenso sind nach Demselben zu jedem Loth Silber, welches das Metallgemisch enthält, mindestens 15 bis 16 Pfd. Blei erforderlich. Wenn das Kupfer nicht so reich an Silber ist, dass bei dem Verhältniss des Bleies zum Kupfer von 11 : 3 so reiche Werke erhalten werden, dass 15 bis 16 Pfd. Blei auf 1 Lth. Silber kommen, so benutzt man die von der Saigerung erhaltenen Werke statt silberleeren Bleies zum Frischen einer neuen Quantität Schwarzkupfer, wobei dann Werke von obigem Silbergehalte erfolgen. Das erstere Frischen mit Blei nennt man Armfrischen, das zweite mit armen Werkblei Reichfrischen. Die beim Frischen erzeugten Frischstücke haben die Gestalt von Scheiben von etwa 2 Fuss Durchmesser und 3 bis $3\frac{1}{2}$ Zoll Höhe und kommen behufs der Saigerung auf den Saigerheerd (Bd. I. S. 167), wobei man Werkblei und eine zurückbleibende strengflüssige Metallmischung, aus etwa 3 Th. Kupfer und 1 Th. Blei bestehend, den sogenannten Kiehnstock erhält. Das Werkblei kommt entweder wieder zum Frischen oder zur Treibarbeit, die Kiehnstöcke aber werden dem Darren unterworfen. Die Darrarbeit ist eine fortgesetzte Saigerung, welche besonders eine vollständigere Entfernung des in den Kiehnstöcken noch zurückgebliebenen silberhaltigen Bleies zum Zweck hat, letzteres fliesst aber hierbei als Oxyd ab. Die Kiehnstöcke werden zu diesem Behufe in den Darröfen auf parallel neben einander stehende Mauern (Bänke) gestellt, welche Zwischenräume (Darrgassen) bilden, in welchen das durch die hohe Temperatur und den starken Luftzutritt entstehende Gemisch von Bleioxyd und Kupferoxydul (Darrschlacke) niedertropft und die zugleich als Feuerungskanäle für das Holz dienen, welches beim Verbrennen die zum Darren erforderliche Hitze entwickelt. Die Bänke stehen in einem von drei Seiten mit einer Mauer eingeschlossenen und oben mit einem Gewölbe bedeckten Raum. Nach Beendigung des Prozesses entfernt man die

Kiehnstöcke, welche jetzt mit dem Namen Darrlinge bezeichnet werden, rasch aus dem Ofen und kühlt sie schnell ab; an ihrer Oberfläche befindet sich der sogenannte Pickschiefer, ein mechanisches Gemenge von metallischem und oxydirtem Kupfer und Blei mit nicht unbedeutendem Silbergehalt, welches den Darrling beim Erkalten an der Luft rindenartig überzieht und mit Hämmern abgepickt werden muss, wenn beim Gaarmachen der Darrlinge ein nicht zu bedeutender Silber- und Kupferverlust entstehen soll. Die Darrlinge werden entweder im grossen oder kleinen Gaarherd gaar gemacht. Die bei den Saigerarbeiten entstehenden kupfer-, silber- und bleihaltigen Abfälle (Geschur, Pickschiefer, Saigerkrätz, Darrschlacke, Darrheerd etc.) werden durch Verschmelzen für sich oder mit bleiischen Produkten noch auf diese Metalle zu Gute gemacht.

Eigenthümliche, durch besondere Verhältnisse hervorgerufene Silberextractions-Prozesse auf trocknem Wege sind das Kupferauflösungsschmelzen*) und der Abdarrprozess.**) Man bezweckt damit eine Zerlegung des Schwefelsilbers in Erzen oder Produkten durch metallisches Kupfer, in Verbindung mit einem Ausziehen des Silbers durch Blei. Bei der Kupferauflösung schmilzt man silberhaltigen Stein mit Kupfer (Schwarzkupfer) und bleiischen Produkten zusammen, das Kupfer geht in den Stein über, während das dadurch verdrängte Silber vom Blei aufgenommen wird. Gleichzeitig wirkt aber auch das Blei entsilbernd auf den Stein. Der Abdarrprozess ist eine mit dem Rohschmelzen und der Verbleiung verbundene Saigerung, wobei aber die Silberabscheidung vollständiger erfolgt, der Kupferverlust geringer und das producirte Gaarkupfer von besserer Qualität ist als bei der Saigerung. Anstatt des Schwarzkupfers bedient man sich hierbei der Kiehnstöcke. Das Verfahren eignet sich nur für silberhaltige Kupfererze, nicht für kupferhaltige Silbererze, weil bei letzteren keine zur Ansammlung des Silbers hinreichende Menge Kupfer vorhanden ist.

*) Jahrbuch d. k. k. geolog. Reichsanst. 1851. S. 157. 1853. S. 529. — Berg- und hüttenm. Ztg. 1854. S. 25.

**) Karsten's Metall. V. S. 513. — Wehrle, Hüttenk. II. 463. — Oesterr. Zeitschr. 1853. S. 221.

B. Trennung des Silbers vom Blei.

a) Pattinson'sches Concentrationsverfahren.*)

Die schon seit den ältesten Zeiten unter dem Namen der Treibearbeit bekannte Trennungsmethode des Silbers vom Blei ist aus ökonomischen Rücksichten bei einem sehr geringen Silbergehalte des Bleies unausführbar, durch den in neuerer Zeit von Pattinson entdeckten Krystallisirprozess indess, sind diese der Silbergewinnung gesetzten Schranken bedeutend erweitert worden. Der in Rede stehende Prozess gründet sich auf die Erscheinung, dass, wenn man eine hinreichende Menge von silberhaltigem Blei in einem Kessel einschmilzt und die geschmolzene Masse gleichmässig sich abkühlen lässt, in derselben sich Krystalle bilden, deren Zahl stets zunimmt. Schöpft man diese Krystalle mittelst eines durchlöcherten Löffels heraus, so dass das flüssige Blei wieder ablaufen kann, und untersucht dieselben, so findet man, dass sie weit ärmer an Silber sind, als das eingeschmolzene Blei, während sich in dem flüssig gebliebenen Blei das Silber concentrirt hat. Diese Abscheidung des Silbers ist indess nicht scharf, da die Krystalle immer noch mehr oder weniger Silber enthalten und zwar anfänglich weniger, in dem Maasse jedoch, als das flüssige Metall sich vermindert, mehr; man beschränkt sich daher nicht auf eine einzige Krystallisirung, sondern wiederholt dieselbe, so dass die geringe Schärfe der einzelnen Krystallisationen durch die Anzahl derselben wieder ausgeglichen und das einer Reihe von Separationen unterworfene Blei endlich in einen kleinen, sehr reichen Theil, Reichblei und einen grösseren, sehr armen Theil, Armblei getrennt wird.

Die Grenze, bis zu welcher man bei den einzelnen Krystallisirungen mit dem Ausschöpfen der Krystalle zu gehen pflegt, ist verschieden, am üblichsten ist die Krystallisation durch Drittel und durch Achtel, bei welcher ersteren man bei jeder Krystallisation $^2/_3$, bei der letzteren $^7/_8$ des Kesselinhaltes dem Volum nach als Krystalle ausschöpft.

---

*) Erdm., J. f. pr. Ch. Bd. X. S. 321. — Tunner, Jahrb. 1852. S. 143. — Berg- und hüttenm. Ztg. 1857. S. 26. 1858. S. 247. 1860. S. 136. 493.

Die Achtelmetbode wendet man gewöhnlich für silberärmeres Blei an, weil man dadurch schnell zu Reichblei gelangt, auch bedarf man dabei weniger Kessel, man erhält indess mehrere Sorten mittelhaltigen Bleies, welche bis zu vollständigen Kesselfüllungen aufbewahrt werden müssen. Die Drittelmethode erfordert eine grosse Anzahl Kessel und empfiehlt sich mehr für Blei von höherem Silbergehalte. Zur vortheilhaften Betreibung des Prozesses ist erforderlich, dass man ziemlich grosse Quantitäten (mindestens 50—100 Ctr.) silberhaltigen Bleies gleichzeitig in Arbeit nimmt, da nur bei grösseren Mengen der Uebergang aus dem flüssigen Zustande in den festen so langsam erfolgt, dass die erforderliche Zeit bleibt, um die zuerst durch Krystallisation fest werdenden silberarmen Bleitheilchen von der übrigen noch flüssigen Masse durch Ausschöpfen entfernen zu können; aber auch die Beschaffenheit des Bleies, namentlich sein Gehalt an Silber und an fremden Beimengungen, sind auf den Erfolg der Arbeit von Einfluss. Je reiner das Blei ist, um so besser geht der Prozess. Arsen, Antimon und Kupfer, welche sehr häufig im Werkblei enthalten sind, erschweren die Krystallbildung und müssen durch einen Reinigungsprozess vorher entfernt werden, dies geschieht entweder nach S. 135 durch Raffiniren im Flammofen oder durch Polen des Bleies nach dem Einschmelzen in den Kessel. Der Silbergehalt des Bleies bedingt hauptsächlich die Anzahl der erforderlichen Krystallisationen zur hinreichenden Entsilberung desselben. Ursprünglich war der Prozess nur für silberarmes ($^1/_2$ bis 1löthiges) Blei bestimmt und er gewährt auch hierbei die grössten Vortheile, man concentrirt indess jetzt auch bei weitem reicheres (5 bis 15löthiges) Blei und vermindert so die dem Abtreibeprozess zu übergebende Bleimenge und in Folge dessen Kosten und Bleiverlust. Die Grenze, bis zu welcher sich die Anreicherung des Silbers treiben lässt, scheint nach den in Freiberg*) ausgeführten Versuchen bei einem Gehalte von etwa $2^1/_4$ Proc. Silber zu liegen. Die Krystallbildung tritt dann weit langsamer und später ein als bei niedrigem Silbergehalte, die ganze flüssige Bleimasse aber giebt unverkennbar eine Tendenz zum Erstarren

*) Jahrb. f. d. Berg- und Hüttenm. 1862. S. 185.

zu erkennen, so dass nur mit grosser Mühe Krystalle zu erhalten sind. Diese Erscheinung ist leicht erklärlich, der Prozess beruht eigentlich darauf, dass der Schmelzpunkt des Bleies durch die Legirung mit Silber herabgezogen wird, so dass die aus der geschmolzenen silberhaltigen Bleimasse auskrystallisirenden, also erstarrenden und sonach strengflüssigeren Theile silberärmer sind als die zurückbleibende also leichtflüssigere Mutterlauge, es muss aber diese Abnahme der Schmelzpunkts-Temperatur des Bleies mit der Zunahme seines Silbergehaltes eine Grenze haben, denn unzweifelhaft sind Legirungen von gleichen Theilen beider Metalle oder selbst z. B. von 3 Th. Blei und 1 Th. Silber strengflüssiger als reines Blei.

Die beim Pattinson'schen Prozess in Anwendung befindlichen Krystallisirkessel sind von Gusseisen, haben einen Durchmesser von 5 bis $5\frac{1}{2}$ Fuss und eine Tiefe von $2\frac{1}{2}$ bis $2\frac{3}{4}$ Fuss, so dass sie circa 200 Ctr. Blei fassen können. Die Wandstärke am Boden ist 2 bis 3 Zoll, oben $1\frac{1}{2}$ bis 2 Zoll. Der Kessel, welcher das Armblei aufnimmt, hat etwas geringere Dimensionen. Der Kranz der Kessel ist separat, besteht auch wohl aus zwei Hälften. Die Feuerung unter dem Kessel erfolgt durch Torf oder Steinkohlen, die Flamme trifft zunächst den Kesselboden, umspielt dann die Wandungen desselben und geht von da in eine, gewöhnlich je zwei Kesselfeuerungen gemeinschaftlich dienende Esse. Der Kesselrand liegt circa 20 Zoll über der Hüttensohle. Die durchlöcherte Kelle zum Ausschöpfen der Krystalle ist 20 bis 24 Zoll weit, 5 bis 6 Zoll tief und hat $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Zoll weite Oeffnungen.

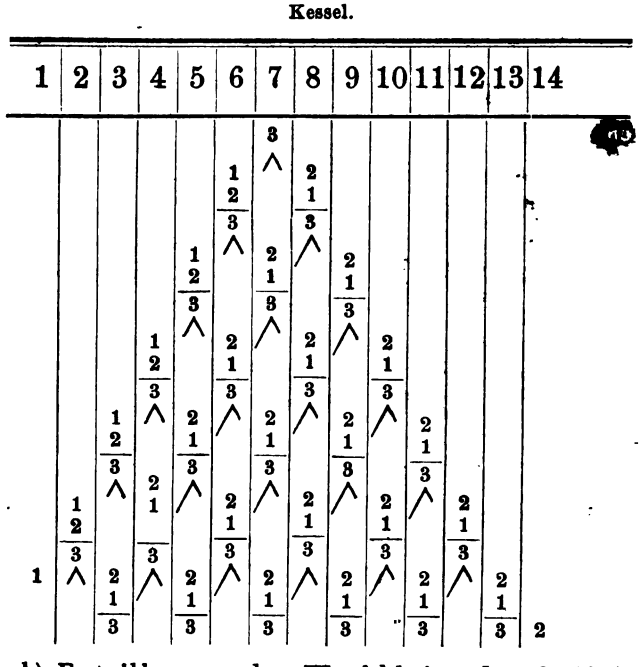
Die Manipulation beim Prozess ist folgende. Nachdem das Blei eingeschmolzen und durch Wegnahme von Schlickern, nach Befinden auch durch Polen mit grünen Holzstangen gereinigt ist und die ausgeschiedenen Unreinigkeiten abgezogen worden sind, wird das Feuer entfernt, das Blei aber durch vorsichtiges Besprengen mit Wasser abgekühlt und die an der Oberfläche und am Rande sich bildenden Krusten in das Metallbad eingerührt, um eine gleichförmige Abkühlung des letzteren zu bewirken. Hat diese bis zu einem gewissen Grade stattgefunden, so zeigt sich in Folge eingetretener Krystallbildung eine Unebenheit der Oberfläche, sowie ein Breiigwerden der Masse und das Ausschöpfen (Ueberkrystallisiren)

beginnt. Zwei Arbeiter senken die Kelle in den Kessel an der Wand desselben hinab, schieben sie behufs Schöpfung von Krystallen am Boden hin und drücken dann auf den Stiel um die Kelle zu heben und aus dem Metallbade herauszuziehen. Zum Stützpunkt der Kelle dient ein auf den Kesselrand gelegter Bleiblock, durch Wippen giebt ihr der eine der Arbeiter eine rüttelnde Bewegung, um die flüssige Mutterlauge rasch zum Ablaufen zu bringen, legt sie dann auf den Kesselrand auf, hebt den Stiehl auf einen Fahrbock und lässt die Kelle in den erhitzten Nachbarkessel gleiten, dabei entleert sich dieselbe, dieser Kessel ist aber so heiss, dass die Krystalle sofort schmelzen und Ansätze an der Kelle beim Abspülen derselben in dem Metallbade weggelösst werden. Auf diese Weise schöpft man je nach dem eingeschlagenen Systeme $^2/_3$ oder $^7/_8$ vom Kesselinhalt an Krystallen über, wobei man, um zu wissen, wenn der Kessel so weit entleert ist, eines über denselben gelegten Maasses sich bedient. Das übrig bleibende Drittel oder Achtel endlich, wird mit einer Kelle in den andern Nachbarkessel geschöpft.

Die sich erzeugenden Krystalle sind gewöhnlich sehr kleine, mit einer Ecke aufgewachsene Octaëder von gestrickter Gestalt und bilden am häufigsten buschförmige Gruppen, wo dann die Krystalle das Ansehen langer vielseitiger Pyramiden bekommen, indem sie nur in einer Richtung fortwachsen konnten.

Als Beispiel für den Pattinson'schen Prozess möge hier eine kurze Beschreibung der Entsilberung von silberarmen Frischblei bei Anwendung des $^2/_3$ Systems in einer Batterie von 14 Kesseln folgen, der besseren Uebersicht wegen ist ein Schema beigefügt, in welchem die Zahl 3 eine volle Kesselfüllung von 200 Ctr., die Zahl 2, $^2/_3$ davon, also ungefähr 130 Ctr., die Zahl 1 endlich $^1/_3$ derselben, circa 70 Ctr., andeutet. Der Einsatz erfolgt im siebenten Kessel mit Frischblei von 0,02 Proc. Silber. Nach dem Ausschöpfen der Krystalle befinden sich also 130 Ctr. in Kessel 8, während die zurückbleibenden 70 Ctr. Mutterlauge in dem Kessel 6 ausgekellt werden. Um nun beide Kessel 6 und 8 behufs einer neuen Krystallisation wieder zu füllen, setzt man in den 6. Kessel 130 Ctr. und in den 8. Kessel 70 Ctr. Blei von den ent-

sprechenden Gehalten aus den Vorräthen ein, welche zu diesem Zwecke stets vorhanden sein müssen. Hierauf lässt man die Kessel 6 und 8 krystallisiren und schöpft 130 Ctr. Krystalle aus Kessel 6 in 7, die rückständigen 70 Ctr. Mutterlauge dagegen in 5, ferner 130 Ctr. Krystalle aus dem 8. in den 9., dagegen die 70 Ctr. Mutterlauge in den Einsetzkessel 7 zurück, welcher nun wieder gefüllt ist. Die Kessel 5 und 9 erhalten Zusätze von resp. 130 und 70 Ctr. Blei von den entsprechenden Gehalten aus den Vorräthen. Jetzt können die Kessel 5, 7 und 9 krystallisiren, darauf die Kessel 4, 6, 8 und 10 etc. Im 14. Kessel erhält man schliesslich Armblei oder Verkaufsblei, d. i. ein Blei, welches nicht über 0,002 Proc. Silber enthält, im 1. Kessel dagegen erhält man Reichblei, welches bis auf mindestens 1,5 Proc. Silber angereichert ist.



b) Entsilberung des Werkbleies durch Zink.

Die schon von Karsten*) zufällig im Kleinen beobachtete

*) Karsten's Archiv. Bd. 25. S. 192. — Berg- und hüttenm. Ztg. 1852. S. 828.

Erscheinung, dass das Zink in der Schmelzhitze dem Blei seinen Silbergehalt zu entziehen vermag, ist zuerst von Parkes*) zur Gewinnung des Silbers aus dem Blei vorgeschlagen und angewendet worden. In silberhaltiges Blei wird, nachdem dasselbe eingeschmolzen, flüssiges Zink gebracht, die Masse kurze Zeit umgerührt und hierauf stehen gelassen; beim Abkühlen begiebt sich das Zink, welches sämmtliches Silber aufgenommen hat, an die Oberfläche des Metallbades und wird entweder mittelst eines durchlöcherten Löffels herausgeschöpft oder in Gestalt einer Scheibe abgehoben. Das Zink kann man vom Silber durch Auflösen in Säure (Salz- oder Schwefelsäure), oder durch Destillation trennen; der Rückstand wird unter Zusatz von etwas Blei raffinirt, das entsilberte Blei aber in einem Flammofen durch oxydirendes Schmelzen von seinem Zinkgehalte gereinigt. Die Menge des zuzusetzenden Zinks hängt von dem Silbergehalte des Bleies und von fremden Beimengungen desselben (Arsen, Antimon etc.) ab, bei reinem Blei mit einem Silbergehalte von 1 bis 2 Lth. im Ctr. ist 1 bis 1,5 Proc. Zink hinreichend.

Nach Montefiore Levy**) gelangt der Prozess in England in folgender Weise zur Ausführung. In einem circa 6 Tonnen (6000 Kilogr.) fassenden eisernen Kessel schmilzt man das silberhaltige Blei ein, unmittelbar daneben befindet sich ein kleiner Kessel, welcher zur Aufnahme des Zinks bestimmt ist. Nachdem letzteres geschmolzen, lässt man es auf einmal durch Kippen des Kessels in das Blei fliessen und rührt beide Metalle mehrere Minuten sorgfältig um. Für Blei mit 14 Unz. Silber per Tonne genügt 1 Proc. Zink. Während des jetzt folgenden ruhigen Stehens bildet sich auf dem Metallbade ein runzlicher Schaum, und nach ungefähr 5 Minuten schwimmt alles Zink an der Oberfläche und wird mittelst grosser durchlöcherter, eiserner Löffel abgeschöpft. Den bleihaltigen Zinkschaum erhitzt man gelinde in Retorten, ohne den Schmelzpunkt des Bleies zu übersteigen, das letztere Metall läuft hierbei durch die untere Oeffnung der Retorte ab, der

*) Dingler's Jour. Bd. 119. S. 466. — Bergwerksfreund Bd. 15. S. 653. — Berg- und hüttenm. Zeitg. 1852. S. 1.

**) Erdmann's Journ. f. pr. Chem. Bd. 62. S. 257. — Berg- und hüttenm. Zeitg. 1855. S. 55.

Rückstand aber, das silberhaltige Zink, wird in Töpfen, welche halbkreisförmig um einen Rost herumstehen, der Destillation unterworfen. Die Zinkdämpfe verdichten sich in einer vorgesteckten Vorlage, das Zink dient zur Entsilberung neuer Quantitäten Blei, der Rückstand wird nach Zusatz von etwas Blei feingebrannt. Das im Kessel zurückgebliebene Blei, welches noch etwas Zink enthält, wird in einem Flammofen raffinirt.

Sehr umfassende Versuche über Anwendbarkeit der Methode von Parkes sind auf Friedrichshütte bei Tarnowitz*) von Lange angestellt worden. Die Entsilberung des $1^3/_4$ bis $4^1/_4$löthigen Bleies gelang so gut wie vollständig, auch erwies sich ein Zusatz von $1^1/_2$ Proc. Zink zur vollständigen Entsilberung des Werkbleies bei 1 Stunde Rührzeit und 4 Stunden Ruhe zur Trennung des Zinks vom Blei vollkommen ausreichend, Schwierigkeiten verursachte nur die Trennung des silberhaltigen Metallgemisches von dem entsilberten Blei. Es führte dies einen beträchtlichen Mehrverbrauch (das Drei- bis Vierfache) von Zink herbei, indem bei der nothwendigen längern Bewegung des Metallbades, ohnerachtet aller Vorsichtsmaasregeln, eine starke Oxyd- und Schaumbildung an der Oberfläche desselben eintrat, wodurch ein Theil des Zinks vorzeitig dem Prozess entzogen wurde. Die Entsilberung des Zinks durch Destillation in Muffeln wie bei der Zinkgewinnung aus Erzen, bot keine Schwierigkeiten dar, die Kosten endlich berechneten sich nur zu circa $^1/_3$ von denjenigen, welche das Abtreiben desselben Bleies erfordert haben würde.

Zur Beseitigung der Schwierigkeiten, mit denen die erforderliche innige Berührung des Bleies mit dem Zink zu erreichen ist, sind sowohl von Lange (a. a. O.) als auch von Kast**) Vorrichtungen angegeben worden. Wenn sich demohnerachtet Parkes Methode nur an sehr wenig Orten Eingang verschafft hat, so dürfte der Grund hiervon hauptsächlich in der mehr und mehr fortgeschrittenen Entwickelung und anerkannten Vortheilhaftigkeit des Pattinson'schen Prozesses und in der jedenfalls mit nicht geringen Kosten und Metall-

*) Berg- und hüttenm. Zeitg. 1852. S. 828.
**) Berg- und hüttenm. Zeitg. 1853. S. 835.

verlusten verbundenen Reinigung des Silbers und Bleies vom Zink liegen.

c) Abtreibeprozess.

Die Trennung des Silbers vom Blei durch das Abtreiben erfolgt in der Weise, dass man das silberhaltige Blei auf dem Heerde eines Flammofens einschmilzt und durch die Flamme im Schmelzen erhält, zugleich aber auch auf die Oberfläche des Metallbades einen künstlichen Windstrom leitet, um die Oxydation des Bleies zu befördern. Das entstandene Bleioxyd (die Glätte) lässt man fortwährend vom Rande des Metallbades abfliessen, bis endlich das Silber in ziemlich reinem Zustande zurückbleibt.

Die zu diesem Prozesse dienende Oefen, Treiböfen oder Treibheerde genannt, lassen sich eintheilen in solche mit unbeweglichem Heerde (deutsche Oefen) und in solche mit beweglichem Heerde (englische Oefen).

Die Treibarbeit in Oefen mit unbeweglichem Heerde. Diese Oefen, deren Construction im Allgemeinen aus Figur 55 a b c, Bd. I. S. 207 u. f. zu ersehen ist, bestehen aus zwei Haupttheilen, dem eigentlichen Treibheerde und dem unmittelbar daran angebauten Windofen, zwischen welchen das Flammenloch die Verbindung bildet. Der Heerd hat gewöhnlich eine kreisrunde Form, an einigen Orten indess zieht man die ovale Gestalt wegen vollkommener Benutzung des Brennmaterials vor. Das Letztere ist entweder Holz, Torf oder Steinkohlen, am häufigsten bedient man sich des erstgenannten Brennmaterials. Bei Anwendung von Steinkohlen ist zur Verstärkung des Zuges das Anbringen einer Esse erforderlich; man findet derartige besondere Abzugsvorrichtungen wohl auch häufig bei Heerden mit Holzfeuerung und zwar entweder aus Mauerung hergestellt oder in Form hoher Blechcylinder, welche über den Oeffnungen im Ofenkranze stehen, diese dienen aber dann hauptsächlich zum Schutz der Arbeiter gegen die entweichenden Bleidämpfe, welche man auf diese Weise an einigen Orten in besonderen Condensationsvorrichtungen aufzufangen sucht. Die erforderliche Ueberwölbung des Heerdraumes geschieht am zweckmässigsten mittelst einer beweglichen Haube, wie dies bereits Bd. I. S. 209 abgebildet und

beschrieben worden ist. Am häufigsten haben die Treiböfen zwei Formen, deren Lage dann gewöhnlich so ist, dass sich die Windströme in der Mitte des Heerdes kreuzen, seltener wendet man drei Formen an.

Von der grössten Wichtigkeit ist die Beschaffenheit der Masse, welche als unmittelbare Unterlage für das treibende Blei dient, dieselbe darf weder reducirend auf Bleioxyd wirken, noch durch die Hitze in ihrem Zusammenhange eine Veränderung erleiden, muss aber gleichwohl etwas Bleioxyd aufnehmen können, ohne durch dasselbe aufgelöst oder vorzeitig zerstört zu werden. Man bediente sich hierzu früher allgemein der ausgelaugten und nochmals ausgeglühten Holzasche, gemengt mit wenig gebranntem Kalk, in neuerer Zeit ist dieselbe jedoch fast überall durch den zweckmässigeren Mergel oder ein künstliches Gemenge von Thon (1 Msth.) und Kalkstein (3 bis 4 Msth.) verdrängt worden. Der Mergel wird zu diesem Behufe gepocht, gesiebt und gleichmässig mit so viel Wasser angenetzt, dass er sich beim Drücken in der Hand ballt, ohne Feuchtigkeit in derselben zu hinterlassen, hierauf aber auf der Ziegel- oder Chamottesohle des Ofens muldenförmig festgestampft, so dass die Masse mit dem Finger keinen Eindruck mehr annimmt. Zur besseren Ansammlung des Blicksilbers am Ende des Treibens wird ziemlich in der Mitte des Heerdes eine Vertiefung von 20 bis 30 Zoll im Durchmesser und etwa $\frac{1}{4}$ Zoll Tiefe ausgeschnitten.

Das Einsetzen der Werkbleistücke erfolgt bei abgehobener Haube und zwar setzt man entweder sämmtliches zu einem Treiben bestimmtes Blei auf oder Anfangs nur so viel, als der Heerd zu fassen vermag, das andere aber in dem Verhältniss nach, wie durch das Ablaufen der Glätte neuer Platz zu seiner Aufnahme entstanden ist. Das letztere Verfahren ist indess nur dann zweckmässig, wenn man reines Werkblei abtreibt, indem sonst diejenigen fremden Bestandtheile, welche bei einem einmaligen Aufsetzen des Werkbleies durch den entstandenen Abzug oder Abstrich entfernt werden, in Verlauf des Treibens in die Glätte mit übergehen und diese dadurch verschlechtern. Nach beendigtem Einsetzen wird der Treibhut auf den Heerd gehoben und das Werkblei durch starkes Einfeuern im Windofen zum Schmelzen gebracht.

Ist das Blei von unreiner Beschaffenheit, so tritt ein Theil der fremdartigen Bestandtheile im Gemenge mit oxydirtem Blei während des Einschmelzens als eine unvollkommen geschmolzene Masse an die Oberfläche des Metallbades und wird als sogenannter Abzug mittelst eines Holzes durch das Glättloch abgezogen. Nach Entfernung des Abzugs bildet sich bei arsen- und antimonhaltigem Blei auf dem nunmehr von der Gebläseluft bestrichenen Metallbade eine völlig geschmolzene, aber musige Masse, der sogenannte Abstrich, neben Bleioxyd hauptsächlich arsen- und antimonsaures Bleioxyd enthaltend, welche im flüssigen Zustande über die Brust des Ofens gezogen wird. Die eigentliche Glättbildung tritt nicht früher ein, als bis Arsen und ganz besonders Antimon entfernt sind, namentlich ist das letztere, sobald es in einigermaassen beträchtlicher Menge im Blei vorhanden, die Veranlassung zu einer bedeutenden Verzögerung des Treibens.

Schon nach der Herunternahme des Abzugs zeigt sich die Erscheinung des sogenannten Heerddranges, welche auch während der ganzen Glättperiode wahrzunehmen ist, es ist dies ein am ganzen Umfange des Glättrandes auftretendes Blasenwerfen, welches von der entweichenden Feuchtigkeit und Kohlensäure des Heerdes herrührt, gleichzeitig dringt aber auch das Bleioxyd bis zu einer gewissen Tiefe in den Heerd ein. Vor Beginn der Glättperiode wird in der Brust mittelst eines eisernen Instrumentes eine Rinne, die Glättgasse, angelegt, durch welche die Glätte ihren Abfluss finden soll, die Führung des Ofens während dieser Glättperiode erfordert grosse Uebung und Aufmerksamkeit seiten des Arbeiters. Auf den Hütten, wo nicht alles Werkblei auf einmal eingesetzt wird, beginnt man mit dem Nachsetzen der übrig gebliebenen Menge, wenn die Glättperiode eingetreten ist. Man setzt die Bleimulden durch das Schürloch auf den Rand des Heerdes, wo sie nach und nach schmelzen und in den Heerd herabfliessen.

Die durch die Glättgasse abfliessende Glätte lässt man gewöhnlich vor der Ofenbrust und auf der Hüttensohle zu grösseren Stücken sich anhäufen, ihre Beschaffenheit ist in den verschiedenen Perioden des Treibens ebenfalls verschieden.

Man unterscheidet gewöhnlich die zu Anfang entstehende Glätte, schwarze Glätte oder Fussglätte genannt, dann die gelbe Glätte, auch Frischglätte oder Silberglätte genannt und die rothe Glätte. Die zuerst genannte Glätte geht wegen ihrer Unreinheit in die Schmelzprozesse zurück und heisst wohl auch deshalb wie die gegen Ende des Treibens entstehende silberreichere Glätte, welche man wegen ihres Silbergehaltes ebenfalls für sich hält und wieder verschmilzt, Vorschlagglätte. Die gelbe Glätte wird vorzugsweise zu metallischem Blei verfrischt, während die rothe Glätte wegen ihrer Reinheit als solche in den Handel geht. Ein Unterschied zwischen rother und gelber Glätte hinsichtlich ihrer Zusammensetzung scheint nicht zu existiren, beide sind jedenfalls eine und dieselbe chemische Verbindung in isomerer Modification. Sehr reines Blei, sowie die langsame Erkaltung der ablaufenden Glätte in grösseren Stücken, sind nach mehrseitig gemachten Wahrnehmungen die Bedingungen, unter denen die Entstehung des rothen Produktes in grösster Menge stattfindet. Wird gegen Ende des Treibens die Glättbildung so gering, dass dieses Produkt den Silberkuchen nicht gehörig zu bedecken vermag, so zeigt die geschmolzene Masse einen starken Glanz und die helle Farbe des Silbers wird bemerkbar. Es zeigen sich auf der Oberfläche des Kuchens blumen- und wolkenähnliche Zeichnungen, welche dadurch entstehen, dass die Glätte nicht mehr einen zusammenhängenden, sondern nur noch äusserst dünnen netzartigen Ueberzug über dem Silber bildet, zwischen dem das Silber mehr und mehr durchschimmert, bis endlich auch dieser Ueberzug vollständig dem Rande des Kuchens zugetrieben wird und ein eigenthümlicher Schein (der Silberblick) auf dem Silber wahrzunehmen ist.

Auf der Mehrzahl der Hütten wird das auf diese Weise am Ende der Glättperiode erhaltene, noch unreine (hauptsächlich Blei und Kupfer, zuweilen auch Wismuth enthaltende) Blicksilber, nach dem Erstarren und Abkühlen mit Wasser, vom Heerde genommen und einem Reinigungsprozess (dem Feinbrennen) in besonderen Oefen unterworfen, nur an wenig Orten wird diese Reinigung gleich auf dem Treibheerde vorgenommen. Man bringt im letzteren Falle das Silber durch länger fortgesetzte starke Feuerung und Zutritt von Wind in

eine treibende Bewegung, bis auch die letzten Antheile der fremden Metalle entfernt sind.

Der mit Bleioxyd bis auf 2 bis 3 Zoll Tiefe imprägnirte oberste Theil der Heerdsohle wird zur Gewinnung seines Blei- und Silbergehaltes entweder bei andern Schmelzprozessen mit zugegeben oder für sich auf Werkblei verschmolzen, die darunter befindliche, unangegriffene und leicht zerreibliche Schicht Heerdmaasse findet beim Schlagen des nächsten Heerdes wieder mit Verwendung.

Auf einigen Hütten setzt man das Abtreiben nicht bis zum Blick des Silbers, sondern nur bis zu einer gewissen Concentration desselben im Werkbleie fort, lässt das angereicherte Werkblei dann ab und stellt endlich mit einer auf diese Weise erhaltenen grösseren Menge ein Treiben bis zum Blick an.

Der bei der Treibarbeit stattfindende Bleiverlust ist nicht unbedeutend und entsteht hauptsächlich durch die Verflüchtigung des Bleies. Der Verlust wird grösser durch zu heisses und zu langsames Treiben. Mittelbar veranlasst die Arbeit dadurch einen Bleiverlust, dass die sich bildenden Produkte Glätte und Heerd wieder reducirt werden müssen. Der Silberverlust erfolgt durch eine, wenn auch nur geringe Verflüchtigung von Silber und dann besonders dadurch, dass sich Silberoxyd bildet, dieses aber in die Glätte und in den Heerd geht und somit ins Weite geführt wird. Uebrigens wird der Silberverlust auch durch zu schnelles Treiben vergrössert.

Nachstehend mögen einige Beispiele für das Abtreiben in Oefen mit unbeweglichem Heerde folgen:

Auf Clausthaler Hütte am Oberharz setzt man 168 Ctr. Werkblei ein, welche im Ganzen 32 Stunden Zeit erfordern, nämlich 3 St. zum Heerdmachen, $2\frac{1}{2}$ bis 3 St. zum Einfeuern, 2 St. zum Weichfeuern, 2 bis 4 St. zur Abstrichbildung und 22 Stunden zur Glättbildung. Der Brennmaterialaufgang beträgt 12 Schock Wasen. Man erhält 25 bis 26 Pfd. Blicksilber mit $14\frac{3}{4}$ Lth. Feingehalt, welches auf Testen unter der Muffel feingebrannt wird; 125 Ctr. Glätte mit 0,12 Qt. Silber und 90 Pfd. Blei im Ctr., worunter im günstigsten Fall 16 Proc. rothe Glätte; 16 Ctr. Vorschlagglätte mit 0,15 Qt. Silber;

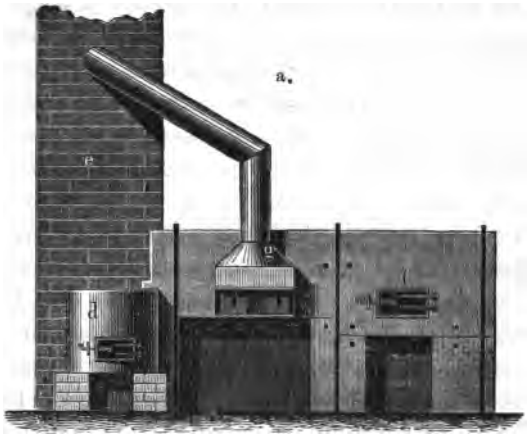
15 Ctr. Abstrich mit 0,12 Qt. Silber und 80 Pfd. Blei im Ctr.; 34 Ctr. Heerd mit 1,75 Qt. Silber und 57 Pfd. Blei im Ctr. Der Bleiverlust beträgt $6\frac{1}{2}$ bis 7 Proc.

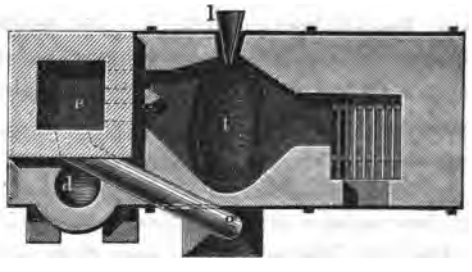
Auf den Freiberger Hütten werden Treiben von 350 bis 370 Ctr. Werkblei vorgenommen, letzteres auch nur im raffinirten Zustande dieser Arbeit unterworfen. Circa 130 Ctr. davon werden sofort aufgesetzt, das übrige nach Beginn der Glättperiode. Wegen der Reinheit des Bleies erfolgt nur eine höchst geringe Menge (4 bis 6 Ctr.) Abzug, der auch fast nur aus Bleioxyd besteht, Abstrich fällt nicht, Glätte erhält man 320 bis 330 Ctr., wovon der sechste bis dritte Theil rothe Glätte ist, mit 0,5 bis 0,7 Pfdth. Silber im Ctr. und als solche in den Handel geht. Man sucht die Bildung dieses Produktes dadurch mit zu befördern, dass die ablaufende Glätte in beträchtlichen, bis 15 Ctr. schweren Stücken an der Ofenbrust allmälich erkaltet. Die übrige Glätte mit einem Silbergehalte von circa 1 Pfdth. im Silber wird verfrischt, as Blei aber pattinsonirt. Die Zeitdauer eines Treibens ist etwa 80 Stdn. Man erhält 38 bis 40 Ctr. Heerd mit 60 Pfd. Blei und $2\frac{1}{2}$ Pfdth. Silber im Ctr., welcher in die Bleiarbeit zurückgeht. Der Brennmaterialaufgang berechnet sich für 100 Ctr. Werkblei zu 1,5 bis 1,6 Klftr. (à 108 Cubfs.) Holz. Der Bleiverlust beträgt durchschnittlich 8 Proc. Das erfolgende Blicksilber, im Gewicht von circa 520 bis 530 Pfd., wird in einem kleinem Flammofen raffinirt. Neuerdings sind die auf der Muldner Hütte befindlichen zwei Treibheerde mit unterirdischen Condensationskanälen und einer hohen Esse in Verbindung gebracht worden, die Kanäle schliessen sich unmittelbar an die Schür- und Brustöffnung an.

Die Treibarbeit in Oefen mit beweglichem Heerde. Bei diesen in Fig. 21 *a* und *b* abgebildeten, vorzugsweise in England angewendeten Oefen, welche bei weitem weniger als die deutschen Treibheerde fassen, wird die Heerdmasse ausserhalb des Ofens in einen elliptischen eisernen Ring von etwa $3\frac{3}{4}$ Zoll Höhe, 4 Fuss langer und $2\frac{1}{2}$ Fuss kurzer Axe eingetragen. Der Ring hat als Boden nur vier breite eiserne Stäbe, welche parallel der kurzen Axe den Boden kreuzen. Als Heerdmasse bedient man sich entweder eines Gemisches

von feiner Knochen- oder (unausgelaugter) Holzasche oder man nimmt mit Pottaschelösung angefeuchtete Knochenasche.

Fig. 30 a und b.





Die Masse wird bis zur Höhe des Rahmens festgestampft, dann aber ausgehöhlt bis sie im Mittelpunkte des Testes nur $^3/_4$ Zoll stark ist. An den Seiten lässt man einen Rand, der oben 2 Zoll und unten $2^1/_2$ Zoll breit ist, an der Vorderseite oder Brust bleibt er 5 Zoll dick, hier befindet sich eine $^5/_4$ Zoll breite Oeffnung zum Abfluss der Glätte. Der so hergestellte Test *t* wird in den Ofen eingesetzt, wo er auf einem eisernen Ringe ruht. Die Verbrennungsprodukte ziehen durch einen getheilten Fuchs nach der Esse *e*. Die Erhitzung des Testes erfolgt langsam bis zur Rothgluth, ist diese erreicht, so wird aus dem mit einer besonderen Feuerung versehenen Kessel *d* geschmolzenes Werkblei auf den Test gegeben, bis derselbe (bei circa 5 Ctr.) damit gefüllt ist. Das Blei überzieht sich

mit einer Kruste, welche durch Steigerung der Hitze flüssig gemacht wird, man lässt hierauf das Gebläse an, dessen Windstrahl die Glätte nach vorn treibt, so dass sie durch die Arbeitsöffnung, welche mit einem Rauchfange *g* zur Abführung der Bleidämpfe nach der Esse *e* versehen ist, abfliessen kann. In dem Verhältniss, als dies geschieht, wird Blei nachgetragen, entweder indem man es vorher wie angegeben schmilzt oder indem man Bleibarren nach dem Innern des Ofens durch zwei zu beiden Seiten der Form deshalb angebrachte Oeffnungen nachschiebt. Man arbeitet in dieser Weise fort, bis 4 bis 5 Tonnen Blei eingesetzt sind, treibt dann so weit ab, bis das Silber in 1 Ctr. Blei concentrirt ist und schöpft die Legirung entweder aus oder sticht sie durch den Boden des Testes ab. Nach Verschluss des Stichs treibt man auf demselben Teste wiederum ab. Mehrere solche Concentrationstreiben geben ein Reichtreiben, welches bis zum Blicke des Silbers fortgesetzt wird.

Anstatt des Gebläsewindes lässt man auf mehreren Hütten, wo die eben beschriebenen Treiböfen im Gebrauch sind, einen Dampfstrom auf die Oberfläche des geschmolzenen Bleies wirken, wodurch Glätte von besserer Beschaffenheit erhalten werden soll.

d) Feinbrennen oder Raffiniren des Silbers.

Das auf den meisten Hütten beim Treibeprozess zurückbleibende oder auch bei anderen, namentlich nassen Silbergewinnungsmethoden unmittelbar erhaltene Silber besitzt nicht den erforderlichen Grad von Reinheit und muss deshalb von den geringen Beimischungen anderer Metalle noch befreit werden. Man nennt diese Reinigung des Silbers und vorzugsweise desjenigen, welches man beim Abtreiben erlangt hat, das Feinbrennen. Die Operation ist in diesem Falle nichts weiter als eine Fortsetzung der Treibearbeit, nur dass man die letzten Antheile des Bleies nicht auf dem grossen Heerde der Treiböfen abscheidet, weil das Silber nur durch starke Hitze und daher nur durch einen grossen Aufwand an Brennmaterial in dem weiten Raume im flüssigen Zustande erhalten werden kann, sondern dass man den Oxydationsprozess in einem mehr concentrirten Raume beendigt. Bestehen die

das Silber verunreinigenden Beimischungen nicht aus Blei, oder macht dieses nicht den überwiegenden Bestandtheil der beigemischten Metalle aus, so giebt man wohl einen Zusatz von Blei, indem sonst die Abscheidung dieser fremden Stoffe nur durch sehr langes Schmelzen bei Zutritt von Luft zu erreichen sein würde. Es bildet sich daher stets beim Feinbrennen Glätte, welche man aber nicht wie bei der Treibarbeit ablaufen, sondern in die poröse Masse (Asche, Knochenasche, Mergel) einziehen lässt, aus welcher die feuerfeste Unterlage hergestellt ist*).

Das Feinbrennen wird entweder auf beweglichen oder unbeweglichen Heerden ausgeführt. Die beweglichen Heerde (Teste) befinden sich entweder vor einem Gebläse oder unter einer Muffel, oder werden in Flammöfen von ähnlicher Construction, wie die oben erwähnten englischen Treibeöfen eingesetzt. Die unbeweglichen Heerde haben entweder die Form der Treibeöfen oder diejenige der beim Silber- und Kupferhüttenbetriebe üblichen Flamm-Schmelzöfen, nur mit entsprechend geringeren Dimensionen.

Feinbrennen auf beweglichen Heerden. Diejenige Einrichtung, bei welcher das Feinbrennen vor dem Gebläse

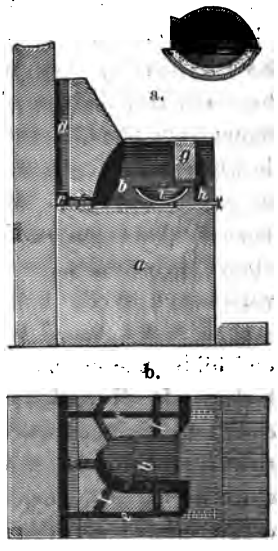
*) Befindet sich in den verschmolzenen Erzen ein geringer Wismuthgehalt, so concentrirt sich derselbe schliesslich im Blicksilber und geht in diese beim Raffiniren des letzteren entstehende Heerdkruste mit über, aus welchem Produkte dann das in neuerer Zeit ziemlich werthvoll gewordene Metall gewonnen werden kann. Der wismuthhaltige Heerd kann zu dem Ende reducirt, die erhaltene Legirung aber nach der von Patera für wismuthhaltiges Blei angegebenen Methode (Berg- und hüttenm. Ztg. 1859. S. 287) abgetrieben werden. Die hierbei zu Anfang entstehende Glätte ist wismuthärmer, dagegen concentrirt sich der Wismuthgehalt mehr und mehr in der zuletzt ablaufenden Glätte, welche für sich reducirt wird, um demselben Verfahren nochmals unterworfen zu werden, wobei zuletzt ein fast bleifreies Wismuth zurückbleibt. Auch auf nassem Wege lässt sich der Wismuthgehalt aus der Heerdmasse abscheiden, wenn das letztere Produkt mit Salzsäure, welche mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnt ist, in der Kälte behandelt und der Rückstand mit einer ähnlichen nur etwas verdünnteren Mischung mehrmals ausgesüsst wird. Das Wismuth wird aus der Lösung durch Verdünnen derselben mit Wasser als basisches Chlorwismuth gefällt, dieses abfiltrirt, getrocknet und reducirt. Das erhaltene Wismuth ist ebenfalls nicht ganz bleifrei. Der silberreiche Rückstand von der Auflösung enthält das Blei als Chlorblei und wird entweder für sich zu Reichblei reducirt oder bei der Bleiarbeit mit zugeschlagen.

stattfindet, hat Aehnlichkeit mit dem bereits Bd. I, S. 169 abgebildeten und beschriebenen kleinen Kupfergaarheerde. Ein solcher Silberfeinbrennheerd besteht ebenfalls aus einem unter einer Mantelesse aufgemauerten Heerd, in welchem sich nahe der Brandmauer vor einer Form eine concave Vertiefung, die Heerdgrube, befindet, in welche die mit der feuerfesten Unterlage ausgeschlägene Testschüssel gesetzt wird. Das Silber wird in Posten von 20 bis 30 Pfd. eingeschmolzen, indem man vor die Düse einige glühende Kohlen legt, um den Test herum einen blechernen Kranz setzt, diesen mit Holzkohlen füllt und das Gebläse anlässt. Nach dem Einschmelzen des Silbers werden Kranz und Kohle entfernt und die zur Fortsetzung des Treibens erforderliche Hitze blos dadurch unterhalten, dass man einige dünne und trockene Holzscheite zwischen Form und Test legt und auf diese etwas Holzkohle schüttet, so dass der Windstrahl die aus dem Holze hervorbrechende Flamme über das Silber hinwegführt. Von Zeit zu Zeit rührt man das treibende Silber um und überzeugt sich endlich von der Beschaffenheit desselben durch Eintauchen eines eisernen Probehäkchens. Erscheint der diesem Häkchen anhaftende Silbertropfen ganz fleckenlos und beim Erkalten unter Aufspratzen von rein silberweisser Farbe und zeigt ebenso das flüssige Metall eine vollkommene Spiegelung, so wird das Gebläse entfernt, das Silber aber vorsichtig mit Wasser abgekühlt. Bei dieser früher in Freiberg üblichen Weise des Feinbrennens brauchte man zu einer Post von 25 Pfd. Blicksilber durchschnittlich 2 St. Zeit und hatte einen Verbrauch von 2,2 Cubikfuss Holzkohlen und 1,2 Cubikfuss Scheitholz.

Das Feinbrennen auf beweglichem Heerde unter der Muffel ist am Ober- und Unterharz in Anwendung, die Construction der Oefen erhellt aus Fig. 31 (a) Verticaldurchschnitt, (b) Horizontaldurchschnitt und (c) Test mit Muffel im Durchschnitt. Man hat grössere und kleinere Oefen dieser Art. Die kleineren Oefen sind niedrige, starkbauchige, birnförmige Schachtöfchen *b* vorn offen und unten mit Zugöffnungen *f* versehen. Das Zugloch an der Hinterseite steht mit einem, mehreren Oefen gemeinschaftlichen Hauptkanal *c*, die Löcher an der Seite mit der verticalen Spalte *e* in Verbindung. *d* ebenfalls vertikaler Zug, *i* Testpfanne, *g* lose Mauern von

Barnsteinen mit einer 8 Zoll breiten und 6 Zoll hohen Arbeitsöffnung *h*. Es stehen gewöhnlich mehrere solcher kleinen durch Mauern getrennte Oefen nebeneinander, die grösseren haben ganz dieselbe Einrichtung, nur ist ihrer Weite wegen der fehlenden Zwischenräume bedeutend grösser. Der aus Mergel oder Aescher hergestellte Test wird mittelst etwas Asche fest und horizontal eingesetzt, dann aber mit einer Muffel *k*, welche mit Zuglöchern versehen, überdeckt. Die offene Vorderseite des Ofens wird mit Barnsteinen lose vermauert bis auf eine mit der Muffelmündung communicirende Oeffnung, durch welche das Blicksilber eingetragen wird. Die Einsätze gehen von 22 bis 45 Pfd. und sind deshalb die Teste von verschiedener Grösse. Der Raum *b* wird mit Kohlen gefüllt und diese entzündet, die Muffelmündung aber ebenfalls mit einer Kohle geschlossen. Nach dem Einschmelzen des Silbers — nach circa 2 Stunden — wird die Kohle von der Muffelmündung entfernt, das Metall öfters mit einem Haken umgerührt und der Prozess bei abwechselnd geöffneter und geschlossener Arbeitsöffnung, je nachdem es die Temperatur erfordert, so lange fortgesetzt, bis sich auf der Oberfläche des Metallbades keine Glättaugen mehr zeigen und das Silber vollkommen spiegelt. Man lässt nach einiger Abkühlung Wasser auf das Metall laufen, sobald dasselbe aber zu spratzen beginnt, hält man die Oberfläche in der Mitte durch Rühren mit einem Haken offen und nimmt endlich das Silberstück mit einer Zange aus dem Test.

Fig. 31 a, b und c.



Auf Okerhütte werden auf diese Weise 100 Mark Blicksilber (welche durchschnittlich 94 Mark Brandsilber liefern) in 5 bis 6 Stunden feingebrannt, mit einem Aufgange von $^3/_4$ Maass oder 7,5 hannov. Cubikfuss Holzkohlen.

Diejenige Einrichtung, bei welcher man den Test in einen Flammofen einsetzt, hat die grösste Aehnlichkeit mit dem

S. 257 beschriebenen englischen Treibeofen. Das Silber wird nach beendigtem Prozess entweder im Heerde mit Wasser abgekühlt oder ausgeschöpft, oder durch eine im Boden des Testes eingestossene Oeffnung in eine untergesetzte Pfanne abgestochen. An einigen Orten, z. B. in Tarnowitz und Kongsberg*) hat man zweckmässige Vorrichtungen zur besseren Handhabung des Testes angebracht, der letztere befindet sich nämlich auf einem kleinen eisernen, auf Schienen beweglichen Wagen und kann in den unten ganz offenen Ofen geschoben werden. Mittelst eines Schraubengewindes, eines horizontalen und verticalen Kammrades, welches letztere an einer horizontalen, ausserhalb des Ofens mit einer Kurbel versehenen Welle befestigt ist, lässt sich der Test beliebig senken und heben. Während der Arbeit steht er horizontal und bildet wie ein auf festen Trägern ruhender Test den Heerdboden. In Kongsberg (a. a. O.) kann ausserdem nach beendigtem Feinbrennen der Test durch eine besondere Vorrichtung, mittelst welcher man im Stande ist denselben abwechselnd zu neigen und wieder zu heben, in Formen entleert werden. Die Feuerung erfolgt in solchen Oefen entweder mit Holz oder Steinkohlen.

Feinbrennen auf unbeweglichem Heerde Die hierbei üblichen Oefen haben, wie schon erwähnt, meist die Form der deutschen Treibeheerde oder ähneln den bei Silber- und Kupferschmelzprozessen üblichen Flammschmelzöfen, die letzteren sind dann indess ebenfalls am zweckmässigten mit beweglichem Gewölbe versehen, um das Einbringen und Herausnehmen der Heerdmasse zu erleichtern. Das Brennmaterial besteht gewöhnlich aus Holz oder Steinkohlen, in Mansfeld**) bedient man sich beim Raffiniren des Cementsilbers von der Ziervogel'schen Extractionsmethode der Gasfeuerung. Auf den Freiberger Hütten raffinirt man das Blicksilber in einem kleinen Flammofen von der Form der daselbst gebräuchlichen Flammschmelzöfen (Bd. II. S. 108), aber mit beweglichem Gewölbe wie bei einem Treibhute versehen. Zu beiden Seiten der Feuerbrücke kann Gebläseluft eingeführt werden, die

*) Berg- und hüttenm. Zeitg. 1855. S. 106.

**) Grützner, die Augustin'sche Silberextraction 1851. S. 118.

Feuerung erfolgt mit Steinkohlen. Man raffinirt gewöhnlich Quantitäten von 20 bis 24 Ctr., setzt diese indess nicht auf ein Mal, sondern nach und nach ein. Nach beendigtem Einschmelzen wird ein schwacher Windstrom auf die Oberfläche des Silbers geleitet und das Metallbad von Zeit zu Zeit mit einem gekrümmten Haken umgerührt. Zeigt bei vollkommnem Spiegel des Silbers eine herausgenommene Probe auf dem Bruche einen atlasartigen Glanz und eine silberweisse Farbe, so hat das Metall den nöthigen Grad von Feinheit erlangt und wird in gusseiserne Pfännchen, welche 18 bis 20 Pfd. fassen, ausgegossen. Der Abgang beträgt 3 bis 3,5 Proc. Das Silber hat einen Feingehalt von 99,6 bis 99,8 Proc. Die Dauer eines Raffinirens von 20 Ctr. währt 10 bis 12 Stunden, der Aufgang von Steinkohlen während dieser Zeit beträgt 3 bis 4 Scheffel. Aus dem Heerde, welcher gegen 20 Proc. Wismuth enthält, wird auf die oben (S. 259 Anmerk.) erwähnte Weise auf nassem Wege das Wismuth extrahirt.

Von den im Vorstehenden beschriebenen Verfahrungsarten, das Silber feinzubrennen, ist diejenige in Flammöfen die einfachste und vortheilhafteste; das Verfahren unter der Muffel ist reinlich, indess mit einem sehr bedeutendem Brennmaterialaufgange verbunden und für unreinere Blicksilber nicht zu empfehlen; das Feinbrennen vor dem Gebläse erfordert nur geringen Aufwand an Brennmaterial und eignet sich besonders für unreineres Blicksilber, welches einer kräftigen Oxydation bedarf, die Leitung des Prozesses ist allerdings schwieriger und grössere Vorsicht nothwendig, als beim Feinbrennen unter der Muffel, auch tritt durch den Gebläsestrom ein entschieden grösserer Silberverlust in Folge von Verflüchtigung ein.

Das Umschmelzen und nach Befinden Raffiniren des Silbers in Tiegeln wird weniger bei Blicksilber als vielmehr bei dem (gewöhnlich kupferhaltigen) Amalgamirsilber, sowie bei dem durch Ausfällen mit Kupfer erhaltenen Cementsilber angewendet. Das Schmelzen geschieht entweder in Graphit-, gusseisernen oder schmiedeeisernen*) Tiegeln im Windofen oder in einem Flammofen. Eiserne Tiegel sind der grösseren

*) Berg- und hüttenm. Zeitg. 1853. S. 455. Dingler's Journ. Bd. 127. S. 36.

Dauerhaftigkeit halber vorzuziehen, auch kann die Feuerung bei denselben mit Steinkohlen erfolgen. Die Abscheidung und Entfernung der das Silber verunreinigenden Stoffe (Pb, Ni, Fe, Sb) wird durch Aufstreuen von etwas Knochenasche, in welche sich besonders das Bleioxyd hineinzieht, oder durch Aufgeben von etwas Borax und Salpeter befördert.

II. Silbergewinnung auf nassem Wege.

A. Amalgamation.

Die Amalgamation der Silbererze wurde um die Mitte des 16. Jahrhunderts in Mexiko erfunden und verschaffte sich dort bei dem Mangel an Brennmaterial, sowie bei der Einfachheit der zu dem Verfahren erforderlichen Apparate bald vielfach Anwendung. Gegen Ende des 18. Jahrhunderts wurde diese amerikanische Methode nach Europa verpflanzt und hier bald zu einer Vollkommenheit gebracht, deren sich jene Methode nicht zu rühmen vermag, man bezeichnete deshalb auch dieses verbesserte Verfahren mit dem Namen der europäischen Amalgamation. Der einfache und doch so vollkommene Prozess forderte auch hier, da das Silber aus den Erzen schnell ausgebracht wurde und nicht, wie es beim Schmelzen der Fall, lange in Produkten herumgeschleppt zu werden brauchte, ebenso Silberverluste und Selbstkosten geringer als beim Schmelzen sich herausstellten, überall, wo dies nur die Beschaffenheit der Erze erlaubte, entschieden zur Einführung auf. Mit wechselndem Glücke hat sich die Amalgamation an diesen Orten behauptet, bis sie in neuerer Zeit jedoch hier und da gänzlich verdrängt wurde, und zwar sowohl durch Vervollkommnung der Schmelzprozesse, als auch durch zweckmässigere Methoden auf nassem Wege.

Jenes amerikanische Verfahren, wie dasselbe auch jetzt noch dort zur Anwendung gelangt, besteht im Allgemeinen darin, das Silber in den möglichst zerkleinten Erzen auf nassem Wege durch Einwirkung von Kupfer- und Eisenchlorid in Chlorsilber zu verwandeln, letzteres aber durch Quecksilber wieder zu zersetzen und mit einem andern Theile desselben als Amalgam abzuscheiden. Bei der europäischen Methode wird diese Umänderung des Silbers in Chlorsilber

durch Rösten mit Kochsalz, die Zersetzung des Chlorsilbers aber durch Eisen bewirkt, das Quecksilber dient hier nur als Ansammlungsmittel für das Silber. Aus dem Amalgam wird durch Erhitzen desselben das Quecksilber entfernt.

a) Amerikanische Methode.

Die zu amalgamirenden Erze werden auf nassen Mühlen zu einem möglichst feinen Pulver gebracht und in noch feuchtem Zustande auf dem Amalgamirhofe in Haufen (Montonen) von 15 bis 32 Ctr. aufgestürzt. Man versetzt hierauf die Montone mit 2 bis 20 Proc. Kochsalz, je nachdem dasselbe rein oder unrein ist. Einige Tage nach diesem Zusatze erfolgt die sogenannte Incorporation, das Durchtreten oder Trituriren der Haufen durch Thiere und Menschen, man überstreut sie dann mit 1 bis 6 Proc. Magistral, d. i. ein Gemenge von nicht zu stark geröstetem Kupfer- und Schwefelkies, trituriert wieder und giebt nun den ersten Quecksilberzusatz, nachdem der Haufen etwas geebnet worden. Das Quecksilber wird durch Tücher gepresst und so als feiner Regen über die ganze Fläche verbreitet, das Trituriren beginnt aufs Neue und wird von jetzt an einen Tag um den andern wiederholt. Man beobachtet sorgfältig den Zustand und die Temperatur des Haufens und unterhält durch Magistral-, Kalk-, Kochsalz- oder Quecksilberzuschläge, verbunden mit den nöthigen Triturirungen, den Prozess, bis die Entsilberung beendet ist; das Anhalten hierbei geben genommene Proben, welche geschlämmt werden, aus dem Ansehen des Amalgams lässt sich der Gang des Prozesses beurtheilen. Es erfordern indess diese Beobachtungen lange Erfahrung und scharfen Blick. Die Trennung des Amalgams von den Rückständen geschieht in grösseren Bottichen, welche mit beweglichem Quirl versehen sind, das Amalgam wird in Glockenöfen ausgeglüht.

Während bei der später beschriebenen europäischen Methode das Chlorsilber auf trocknem Wege gebildet wird, erzeugt sich dasselbe in vorliegendem Falle in den Montonen auf nassem Wege*). Durch Einwirkung des Kochsalzes auf

*) Ueber die Theorie der amerikanischen Methode s. Ann. Chem. Phys. 51. p. 337. p. 520. Desgl. Berg- und hüttenm. Zeitg. 1845. S. 671.

das schwefelsaure Kupferoxyd des Magistrals entsteht schwefelsaures Natron und Kupferchlorid, das letztere giebt sowohl Chlor an das gediegene Silber ab und geht dabei in Kupferchlorür über, als auch wirkt es zersetzend auf einen Theil des Schwefelsilbers und verwandelt dieses durch Abtreten von Chlor und unter Freiwerden des Schwefels in Chlorsilber, wofern überschüssiges Kochsalz vorhanden ist, in welchem das sich bildende Kupferchlorür gelöst bleibt, dieses zersetzt sich dann mit einem andern Theile des Schwefelsilbers in Halbschwefelkupfer und Chlorsilber. Das erzeugte Chlorsilber wird durch das hierauf zugefügte Quecksilber in Silber, resp. Amalgam und Quecksilberchlorür verwandelt. Es geht daher ziemlich viel Quecksilber verloren.

Die Haufenamalgamation eignet sich ganz für Amerika, wo sie gewöhnlich durch klimatische Verhältnisse unterstützt wird, die Herrichtung maschineller Vorrichtungen, wie sie die europäische Methode bedarf, grosse Schwierigkeiten hat, sowie Brennmaterial und Kochsalz kostbar sind, sie ist indess mit einem höchst bedeutenden Zeitaufwande und einem acht bis zwölfmal grösserem Quecksilberverluste verbunden, als die europäische Methode und bringt auch das Silber unvollkommen aus.

b) Europäische Methode.*)

1) **Amalgamation der Erze.** Die zu amalgamirenden Silbererze müssen möglichst frei von Blei, Wismuth, Kupfer, Kobalt, Nickel und Gold sein, weil die erstern drei Metalle störend auf den Amalgamationsprozess einwirken, indem nicht nur das Silberamalgam mit merklichen Mengen von derselben verunreinigt ausfällt, sondern auch leicht silberreiche Rückstände verbleiben und dann auch, weil die genannten sechs Metalle, wenn die bei der Amalgamation erhaltenen Rückstände nicht verschmolzen werden, gröstentheils verloren gehen. Dagegen kann das Silber in gediegenem (jedoch fein zertheiltem) Zustande, oder an Schwefel, Arsen,

---

Malaguti und Durocher, über das Vorkommen und die Gewinnung des Silbers; deutsch von Hartmann 1851. p. 119. Karsten's Archiv 2. R. XXV. p. 174. Desgl. Berg- und hüttenm. Zeitg. 1852. p. 815.

*) Winkler, die europäische Amalgamation der Silbererze und silberhaltigen Hüttenprodukte. 18 8.

Antimon etc. gebunden, vorhanden sein. Hinsichtlich der erdigen Gemengtheile der Erze ist zu bemerken, dass sowohl quarzige als auch kalkige Erze für sich amalgamirt, weniger günstige Ergebnisse zeigen, als wenn eine Mengung derselben stattfindet, thonige Erze lassen sich schwer amalgamiren. Von Wichtigkeit ist es, Erze auszuwählen, welche schon in sich selbst den zur Zerlegung des Kochsalzes bei der Röstung und zur Erzeugung einer hinlänglichen Menge Chlordämpfe erforderlichen Kiesgehalt besitzen, damit man nicht genöthigt ist, besondere taube Kieszuschläge zu geben. Der Gehalt an Kies wird durch die bereits S. 235 beschriebene Rohsteinprobe ausgemittelt. Anstatt des Kieses bedient man sich in solchen Fällen wohl auch des Rohsteins und Eisenvitriols. Sind die Erze zu reich an Kies, so muss man sie, bevor das Kochsalz dazu kommt, vorrösten, um den richtigen Rohsteingehalt zu erlangen. Möglichst feines Korn ist ein Haupterforderniss der Amalgamirerze und daher sind auch Wascherze geeigneter als gepochte.

Die erste Arbeit, welcher die mit (10 bis 12 Proc.) Kochsalz beschickten Erze unterworfen werden, ist die Röstung, welche in Flammöfen vorgenommen wird. Die Röstposten haben eine Stärke von 4—4½ Ctr. und bleiben circa 5 Stunden im Ofen. Die Röstung zerfällt in drei Perioden, in das Anrösten (Anfeuern), Abschwefeln und Gutrösten. Vor dem eigentlichen Anrösten wird die auf dem dunkelrothglühenden Heerde ausgebreitete Beschickung unter fortwährendem Rühren und Klopfen vollständig getrocknet, dann aber allmählich stärker erhitzt, bis sie endlich nach circa 2 Stunden stark glüht und die folgende Periode des Abschwefelns beginnt. Da der verbrennende Schwefel in dieser Periode viel Wärme entwickelt, so bringt man während dieser Zeit kein neues Brennmaterial auf den Rost. Unter Entwicklung von schwefliger Säure bilden sich jetzt schwefelsaure Salze und Metalloxyde, theilweis bleiben aber auch Schwefelverbindungen noch unzersetzt. Ist der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden und die Temperatur bis zur Dunkelrothgluth herabgezogen, so folgt endlich das Gutrösten bei vermehrter Hitze, die Beschickung schwillt auf, es zeigen sich Dämpfe von Chlor, Eisenchlorid, Chlorwasserstoffsäure etc., welche auch nach

$^3/_4$ Stunden, wenn die Röstpost aus dem Ofen gezogen wird, noch nicht verschwunden sind; hauptsächlich in dieser Periode erfolgt die Chlorsilberbildung.

Die geröstete Beschickung passirt einen Durchwurf und Siebe, da immer ein Theil zusammengebacken und in Folge dessen nicht zersetzt ist. Die gröbsten Theile werden gemahlen, mit etwas Kochsalz beschickt und von Neuem geröstet, die feinern Theile aber gemahlen und dem Anquicken übergeben. Man bezeichnet damit diejenige Arbeit, bei welcher das Mehl in Fässern mit Wasser, Eisen und Quecksilber zusammengebracht wird. Die Einrichtung eines solchen Amalgamirfasses ist aus Fig. 32 zu ersehen und bereits Bd. I. S. 225 beschrieben worden.

Fig. 32.

In jedes Fass kommen 10 Ctr. Mehl und etwa 3 Ctr. Wasser, Eisen (70 bis 110 Pfd.) ist noch von der vorigen Post in dem Fasse enthalten. Durch zweistündiges langsames Umdrehen des Fasses bildet sich ein zäher Brei von der richtigen Consistenz. Alle in Wasser löslichen Salze (Glaubersalz, unzersetztes Kochsalz, verschiedene erdige und metallische schwefelsaure und Chlorverbindungen) sind in Lösung gegangen und bilden eine zur Unterhaltnng des galvanischen Prozesses nothwendige Lauge, ebenso sind die Chlorsilbertheilchen entblösst und für das nunmehr einzubringende Quecksilber zugänglicher geworden, auch haben sich durch das vorhandene Eisen in dieser Periode Eisen- und Kupferchlorid, in dem Quecksilber unschädliche Chlorüre verwandelt. Ist der Quickbrei von der richtigen Beschaffenheit, so werden 5 Ctr. Quecksilber in das Fass gegeben, letzteres aber jetzt gegen 20 Stunden lang mit einer etwas grösseren Geschwindigkeit als vorher in Umdrehung gesetzt. Während dieser Periode findet die fernere Zersetzung des Chlorsilbers durch das Eisen statt, das Eisenchlorür geht in die Lauge über, das abgeschiedene Silber wird vom Quecksilber aufgenommen. Das in dem zähen Quickbrei vertheilte Amalgam wird endlich dadurch vereinigt,

dass man das Fass in Stillstand versetzt, mit Wasser füllt und dann noch 2 Stunden hindurch langsam bewegt. Das zusammengegangene Amalgam lässt man hierauf aus der kleinen Spundöffnung in einen ledernen Schlauch nach dem dazu bestimmten Behältnisse abfliessen, während die Rückstände durch Oeffnen des grossen Spundes entfernt werden und in besondere Bottiche gelangen. Das Amalgam wird stark ausgepresst, das durchfliessende Quecksilber enthält sehr wenig Silber, welches bei dem wiederholten Gebrauch nicht verloren geht. Das Amalgam besteht in der Hauptsache aus Quecksilber (gegen 85 Proc.) und enthält 10—12 Proc. Silber, sowie einige Procente von den in den Erzen vorhanden gewesenen fremden Metallen (Kupfer, Blei, Antimon etc.). Das Ausglühen des Amalgams geschieht entweder auf eisernen Tellern unter einer Glocke oder in eisernen Retorten. Die Teller befinden sich über einem mit Wasser gefüllten Reservoir, bis in welches die Glocke reicht, um letztere wird ein Feuer von Torf oder Holzkohlen unterhalten, die Quecksilberdämpfe schlagen sich im Wasser nieder. In der Retorte kommt das Amalgam in eiserne Schüsseln, an ihrem hintern Ende setzt sich die Retorte in ein langes, engeres Rohr fort, welches nach Befinden durch Wasser kühl erhalten wird, das verdichtete Quecksilber sammelt sich in einer Vorlage an. Das Ausglühmetall muss jedenfalls noch durch Umschmelzen (am zweckmässigsten in eisernen Tiegeln) gereinigt und in geeignete Formen gebracht werden.

Die Amalgamirrückstände enthalten immer noch feinzertheiltes Amalgam und werden daher sammt der Flüssigkeit in Waschbottiche gebracht, in denen sie durch Rührvorrichtungen einige Zeit in Bewegung erhalten werden. Die leichtere Masse läuft endlich in Sümpfe, wo sie sich absetzt, um entweder, wenn darin noch nutzbare Metalle in grösserer Menge enthalten sind, verschmolzen, oder wenn diess nicht der Fall, weggestürzt zu werden, ihr Silbergehalt beträgt im günstigsten Falle immer noch $^1/_4$ Loth Silber im Ctr. Das am Boden des Bottichs abgesetzte amalgamhaltige Quecksilber wird ausgeschöpft, ausgepresst und das erhaltene (ziemlich unreine) Amalgam (Waschbottichamalgam) ausgeglüht und mit eingeschmolzen, der dabei befindliche schwerere

Schlamm aber nochmals in einem rotirenden Fasse mit Quecksilber und Eisen behandelt, das Amalgam kommt mit zur Erzverquickung, die Rückstände sind verhältnissmässig noch zu silberreich und müssen wo möglich verschmolzen werden.

Die Amalgamirlauge, welche ausser schwefelsaurem Natron und Chlornatrium verschiedene andere Salze enthält, kann auf Glaubersalz versotten werden.

Der Silberverlust bei der europäischen Erzamalgamation rührt hauptsächlich von dem in den Rückständen verbleibenden Silber her. Bei dem Betriebe in Freiberg betrug derselbe 3 bis $4^1/_2$ Proc., hierzu kommen noch beim Rösten, Sieben, Mahlen etc. 2 bis 4 Proc., so dass der ganze Verlust zwischen 5 und 9 Proc. schwankt. Der Quecksilberverlust betrug in Freiberg auf 1 Ctr. Erz 1,41 Lth., der bei weitem grösste Theil des Quecksilbers geht in den Rückständen und der Lauge verloren.

Zu Arivaca in Mexiko*) hat man übrigens in neuerer Zeit die europäische Amalgamation eingeführt. Man amalgamirt daselbst silberhaltige Kupfererze mit 25 bis 50 Proc. Silber und 15 bis 30 Proc. Kupfer. Die Erze werden mit 10 Proc. Kochsalz und (um die Bildung von Chlorkupfer und auch den Quecksilberverlust zu vermindern) mit 3 bis 5 Proc. Kalk geröstet. Der Silberverlust bei der Röstung soll bis 15 Proc. betragen. In die Fässer kommt statt des Eisens Kupfer, um die Bildung von Kupferamalgam soviel als möglich zu vermeiden. Man hat $3^3/_4$ bis 4 Unzen Quecksilberverlust pro Mark Silber.

2) Die Amalgamation von Produkten**) (Rohstein, Kupferstein, Schwarzkupfer Speise) findet nicht häufig Anwendung, ja hat man sie z. Th. an den Orten, wo sie eingeführt war, wieder abgeworfen und durch zweckmässigere Prozesse ersetzt. Von der Amalgamation des Kupfersteins z. B. wurde früher im Mansfeld'schen Anwendung gemacht. Man unterwarf den zerkleinten Stein einer Rohröstung, sümpfte ihn dann mit Kochsalz und Kalk ein, worauf die Masse gut

*) Berggeist 1860. Nr. 8.

**) Winkler c. l. p. 154, 171, 187, 191.

getrocknet und hierauf gaar geröstet wurde. Die in den roh gerösteten Steinen enthaltenen schwefelsauren Salze des Eisens und Kupfers werden durch Einsümpfen mit Kochsalz in Chlorverbindungen verwandelt, welche wiederum den grössten Theil des Silbers in Chlorsilber umändern, der Kalk aber zerlegt alsdann das gebliebene Kupfer- und Eisenchlorür in Oxydhydrat. Die Gaarröstung soll die noch vorhandenen rohen Steintheile zersetzen und das Silber vollständig in Chlorsilber umändern. Das Anquicken der gerösteten Beschickung erfolgte in ähnlicher Weise wie bei Erzen. Die Lauge benutzte man wegen ihres nicht unbedeutenden Kochsalzgehaltes (der durch die gegenseitige Zersetzung des schwefelsauren Natrons und Chlorcalciums entsteht) wieder zum Einsümpfen. Der Silberverlust betrug über 10 Proc., wovon der bei weitem grösste Theil in den Rückständen verblieb.

Bei der Amalgamation des Schwarzkupfers, welche ganz besonders in Ungarn und Siebenbürgen zur Anwendung und Ausbildung gelangt ist, wird dieses Produkt durch abwechselndes Glühen und Pochen zerkleint und endlich gemahlen. Das Mühlmehl röstet man mit 7 bis 9 Proc. Kochsalz. Die Zerlegung desselben erfolgt hierbei durch das metallische Silber, welches sich in Chlorsilber umändert, auch bildet sich etwas Kupferchlorid, welches ebenfalls zur Chlorsilberbildung mit beiträgt. Statt der Eisenplatten kommen beim Anquicken Kupferplatten oder zweckmässiger Kupferkugeln in die Fässer, man verhindert dadurch die Entstehung eines kupferreichen Amalgams. Enthält das Schwarzkupfer Blei, so gestaltet sich die Amalgamation weniger günstig, auch ist bei göldischem Schwarzkupfer die Extraction des Goldes unvollständig.

Bei der Amalgamation der Speise wird dieses Produkt zunächst einer sorgfältig geführten Vorröstung und hierauf einem Gaarrösten unter Zusatz von mindestens 2 Proc. Eisenvitriol und 8 Proc. Kochsalz unterworfen.

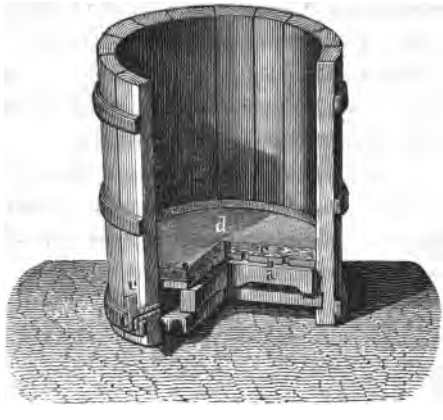
B. Auflösung des Silbers in Erzen und Produkten durch verschiedene Lösungsmittel und Fällung daraus.

a) Augustinsches Verfahren. Von diesem Verfahren ist im Grossen bei der Entsilberung der Speise und besonders

des Kupfersteins Anwendung gemacht worden. Wie diess bei der im Vorhergehenden beschriebenen Amalgamation der Fall, so muss auch hier eine chlorirende Röstung vorausgehen, das entstandene Chlorsilber wird durch eine ziemlich concentrirte Kochsalzlösung extrahirt und daraus durch metallisches Silber gefällt. Für das Gelingen des Prozesses ist, was zunächst den Kupferstein anlangt, die Beschaffenheit desselben von Wichtigkeit*). Derselbe muss wegen des sonst leicht zu hoch ausfallenden Silbergehaltes des aus den Rückständen darzustellenden Kupfers, einen möglichst hohen Kupfergehalt haben, gleichzeitig aber auch wenig Blei, Zink, Arsen und Antimon enthalten. Blei und Zink geben durch ihre schwefelsauren Salze, die sich beim Vorrösten mit bilden und schwer (Zink) oder gar nicht (Blei) zersetzt werden, beim Gaarrösten Veranlassung zur Entstehung von flüchtigen Chlorverbindungen, welche leicht einen Silberverlust herbeiführen, während Antimon und Arsen wie bei der Amalgamation, bei der schweren Zersetzbarkeit ihrer Verbindungen mit Silber durch Chlor, reiche Rückstände zur Folge haben.

Der gepochte und gesiebte Kupferstein wird zunächst in Posten von circa 4 Ctr. dem Vorrösten unterworfen. Die Arbeit erfolgt am zweckmässigsten in Doppelröstöfen (Bd. I. S. 198. Fig. 51) und zwar das Vorrösten auf dem obern Heerde, das Todt- und Gaarrösten auf dem untern, letzteres nach Zusatz von 1 bis 5 Proc. Kochsalz, je nach der Reinheit des Kupfersteins. Der gut geröstete Stein wird zum Auslaugen in Laugfässer von der in Fig. 33 abgebildeten und bereits Bd. I. S. 226 beschriebenen Einrichtung gebracht.

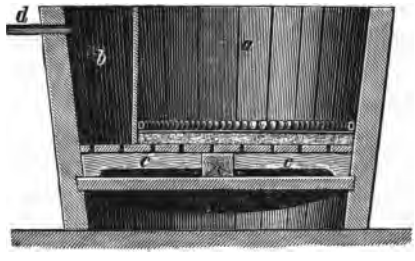
Fig. 33.



*) B. u. h. Zeit. 1854. S. 125.

In jedes Fass kommen 4—6 Ctr., die Kochsalzlauge wird erwärmt in die Fässer geleitet. Das Auslaugen erfolgt so lange, bis auf einem in die ablaufende Lauge gehaltenen Kupferbleche kein Silberniederschlag mehr wahrzunehmen ist, worauf die Rückstände etwas ausgesüsst und hierauf ausgeschlagen werden. Die ablaufende Lauge lässt man zunächst in Klärfässer treten,

Fig. 33.



welche die aus Fig. 33 zu ersehende Einrichtung haben. Ein solches Fass ist in eine grössere Hälfte *a* und eine kleinere *b* getheilt, die Lauge tritt zunächst in *a*, geht durch eine Filtrirvorrichtung ganz ähnlich wie bei den Laugfässern und steigt dann in der kleineren Abtheilung *b* aufwärts, bis sie durch *d* zum Abfluss nach den mit einer Cementkupferschicht versehenen Fällgefässen gelangt; das Cementkupfer liegt ebenfalls auf einer Filtrirvorrichtung. Die aus den Silberfällgefässen ablaufende, kupferchlorürhaltige Lauge lässt man gewöhnlich der Sicherheit halber nochmals über Cementkupfer, dann aber in Fässer laufen, welche Eisenstücke behufs der Ausfällung des Kupfers enthalten. Die Lauge wird, nachdem sich durch Berührung mit der Luft ein Theil des Eisens als basisches Salz abgeschieden hat, wieder empor gehoben und zum Auslaugen verwendet, muss aber von Zeit zu Zeit von dem darin sich ansammelnden schwefelsauren Natron durch Auskrystallisirenlassen desselben befreit werden. Das Cementsilber ist bei unvollkommener Röstung und bei bleihaltigen Steinen durch Kupferchlorür und Chlorblei verunreinigt und muss deshalb durch längeres Auswaschen mit verdünnter Salzsäure und Wasser vor seiner Verschmelzung gereinigt werden. Dass erzeugte Cementkupfer wird zum Fällen des Silbers verwendet.*)

*) Eine specielle Beschreibung der Augustin'schen Extractionsmethode, welche in Mansfeld durch die für den dort erzeugten Kupferstein geeignetere Ziervogel'sche Wasserlaugerei verdrängt, auf den Freiberger

b) Ziervogel'sches Verfahren. Das von dem Genannten für die Entsilberung des besonders reinen Mansfelder Kupfersteins vorgeschlagene und ausgeführte Verfahren beruht darauf, dass man bei einer vorsichtig geführten oxydirenden Röstung dieses feinzertheilten Produktes in Flammöfen im Stande ist, die Schwefelmetalle von Kupfer und Eisen in freie Oxyde, das Schwefelsilber dagegen in schwefelsaures Silberoxyd umzuändern, welches dann mit Wasser ausgelaugt und aus der Lösung durch Kupfer gefällt wird.

In noch höherem Grade als dies bei der Kochsalzlaugerei der Fall sein muss, erfordert das in Rede stehende Verfahren besondere Reinheit des Steins von solchen Schwefelmetallen, die bei der Röstung sich entweder in schwefelsaure Oxyde umändern und dann geneigt sind zu sintern und die vorhandenen Silbertheile einzuhüllen, wie dies besonders bei Schwefelblei der Fall ist, oder die bei Abgabe ihres Schwefelgehaltes sich in Säuren umändern und so zur Bildung von in Wasser unlöslichen Silberoxydsalzen Veranlassung geben können (z. B. $\overline{Sb}$,).

Im Mansfeld'schen*) gelangt der Prozess in folgender Weise zur Ausführung. Die Röstung des gepochten, resp. gemahlenen Kupfersteins erfolgt in Doppelröstöfen (Bd. I. Fig. 51), bei denen jedoch der obere Heerd keine selbstständige Feuerung hat, sondern nur durch die im untern Heerde erzeugte Wärme erhitzt wird. Eine Röstpost besteht aus circa 5 Ctr. Stein und circa 1 Ctr. reichen Laugrückständen, Röstgröbe etc. und bleibt 10 Stunden im Ofen, 5 St. im obern und eben so lange im untern Heerde. Kurz vor Beendigung des Röstens im obern Heerde werden zur leichtern Zersetzung der zu dieser Zeit in der Röstmasse vorhandenen schwefelsauren Metalloxyde, unter dieselbe 20 Pfd. Braunkohlenkläre gemengt, die Post aber durch eine beide Heerde mit einander

---

Hütten aber wegen der bei unreinem Stein stattfindenden, nicht unbeträchtlichen Metallverluste wieder verlassen worden ist, befindet sich in Grützner, die Augustin'sche Silberextraction 1851. Ueber das früher in Mansfeld und Freiberg übliche Verfahren s. Berg- u. h. Zeitg. 1852, S. 409. Ueber die in Tajowa vorgenommenen Versuche bei verschiedenartigen Lechen und Speisen s. Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt. Jahrg. 1854. Nr. 2. Desgl. Berg- u. h. Zeitg. 1855, S. 64.

*) Berg- u. h. Zeitg. 1861, Nr. 49.

verbindende Lutte in den mitterweile leer gewordenen untern Röstraum, in welchem die Oxydation und Todtröstung erfolgt, gebracht. Die Beschickung bleibt in dem rothglühenden Röstraume zunächst unter fortwährendem Krählen und einmaligem Wenden ohne Feuerung 2 Stunden liegen, hieran aber schliesst sich eine 3 stündige Todtröstungsperiode mit steter Feuerung und allmäliger Steigerung der Hitze bis zur Hellrothgluth. In der letzten Stunde dieser Periode werden fortgesetzte Laugproben genommen, zeigt sich hierbei eine nur noch schwachblaue Färbung der Flüssigkeit und auf Zusatz von Kochsalz ein starker Niederschlag von Chlorsilber, so wird, um jede weitère Zersetzung der in der Röstmasse noch vorhandenen Vitriole zu vermeiden, die Post gezogen. Das Auslaugen des Silbervitriols wird in Gefässen, welche den oben bei der Augustin'schen Methode beschriebenen sehr ähnlich sind, vorgenommen; in ein Laugfass kommen gegen 5 Ctr. Röstmehl, der Laugprozess erfolgt zunächst mit heissem Wasser, dann aber mit Cementirlauge, welcher man, um eine Abscheidung basischer Salze zu verhüten, durch eine Vorrichtung tropfenweise Schwefelsäure zusetzt (per Post $^1/_2$ Pfd.). Die silberhaltige Lösung passirt einen Klärkasten und geht dann in die Silberfällgefässe, in denen sich Kupferbarren befinden; zur vollständigen Entsilberung der Lauge sind 3 Reihen solcher Fällgefässe vorhanden. Die Lauge geht endlich in ein Bassin, aus dem sie durch eine Druckpumpe gehoben wird, um von Neuem benutzt zu werden; ist sie zu kupferreich geworden, so lässt man sie über Eisenstücke gehen, dann aber fortfliessen. Nach circa 2 Stunden ist das Auslaugen einer Röstpost beendet. Der Rückstand darf per Ctr. Kupfer höchstens $^3/_4$ bis 1 Lth. Silber enthalten. Nach 24 Stunden wird das Kupfer aus den Cementirgefässen der ersten Reihe und nach 6 Tagen das aus der zweiten Reihe von dem Cementsilber gereinigt. Letzteres ist durch Gyps und Kupfer verunreinigt und wird deshalb in irdenen Schüsseln verwaschen, gut ausgesüsst, geballt, getrocknet und in einem Gasflammofen feingebrannt.

Der Ziervogel'sche Prozess hat in Mansfeld einen so hohen Grad von Vollkommenheit erreicht, dass im Jahre 1860 der Silbergehalt des dargestellten Gaarkupfers 0,0225 Pfd. und 1861 nur 0,0215 Pfd. im Zollcentner betrug.

Mit günstigem Erfolge hat man in Schemnitz*) die Ziervogel'sche Methode auf die Entsilberung von kupferarmen Rohlechen, welche einen nicht unbedeutenden Gehalt an Antimon, Arsen und Zink haben, angewendet; man fällt dort das Silber aus der Lösung durch Kochsalz und hierauf das Kupfer durch Eisen. Aus den silberarmen Rückständen wird das Gold durch Chlor extrahirt, worauf dieselben in den Rohschmelzprozess zurückgehen.

c) Andere Methoden der Extraction des Silbers.

Auf die Zersetzbarkeit des Schwefelsilbers durch verschiedene Metallchloride ist von Gurlt**) eine Methode der Entsilberung von Erzen und Produkten gegründet und ihre Anwendung im Grossen versucht worden. Das Verfahren besteht im Wesentlichen darin, dass man z. B. Kupfererze und Produkte fein zertheilt mit einer Auflösung von Kochsalz und Kupferchlorid in rotirenden Fässern einige Zeit in Berührung lässt. Das entstehende Chlorsilber wird sofort von der Kochsalzlösung aufgenommen, aus welcher es durch Kupfer ausgefällt wird. Die Auflösung wird wiederum benutzt. Die Wahl des Metallchlorids hängt hauptsächlich von den Bestandtheilen des zu behandelnden Erzes ab, bei Zinkerzen bedient man sich des Chlorzinks, bei Gegenwart von viel Eisen, des Eisenchlorids. Zum Zersetzen des Chlorsilbers wird dasselbe Metall benutzt, dessen Chlorid mit der Kochsalzlösung vermischt wurde.

Als Extractionsmittel für das durch Rösten erzeugte Chlorsilber hat man bei der Leichtlöslichkeit dieses Silbersalzes in Ammoniak, unterschwefligsaurem Natron und Kalk diese Salze zur Anwendung im Grossen vorgeschlagen.

Das unterschwefligsaure Natron benutzt Patera bei der Entsilberung der Joachimsthaler Erze***). Die reichen Erze (mit durchschn. 2—3 Proc. Silber) werden direkt, die ärmeren Erze (mit 0,1—0,2 Proc. Silber) nach vorherigem Schmelzen auf Rohstein der Extraction unterworfen. Um dem Stein eine mürbe, für die spätere Extraction geeignete Beschaffenheit zu

*) Oesterr. Zeitschr. 1857, Nr. 43. Desgl. Berg- u. h. Zeitg. 1857. S. 416.
**) B.- u. h. Zeitg. 1851. S. 692.
***) Preuss. Zeitschr. 1862. Bd. X. S. 168.

geben, rührt man nach dem Abstechen 10—15 Proc. Glaubersalz unter denselben, worauf er ausgelaugt und mit den reichen Erzen zusammen weiter behandelt wird. Letztere werden in ungarischen Flammöfen 4—6 Stunden unter stetem Zuleiten von Wasserdämpfen vorgeröstet, dann mit 6—12 Proc. Kochsalz und 3—6 Proc. Eisenvitriol circa 5 Stunden chlorirend geröstet und zunächst in Bottichen mit heissem Wasser extrahirt, bis Schwefelnatrium im Waschwasser keinen Niederschlag giebt. Die metallhaltige Flüssigkeit wird mit Kalk versetzt, der Niederschlag kommt zum Rohschmelzen. Das extrahirte Röstgut wird endlich zur Lösung des Chlorsilbers in Extractionsbottichen mit einer kalten Auflösung von unterschwefligsaurem Natron behandelt, das Silber aber aus der Lösung durch Schwefelnatrium als Schwefelsilber gefällt. Die von dem letzteren abgehobene Lauge dient, nachdem das Schwefelnatrium durch Stehenlassen an der Luft sich in unterschwefligsaures Natron umgewandelt, wieder zur Silberextraction. Das abfiltrirte Schwefelsilber wird getrocknet, nochmals ausgewaschen, vorsichtig abgeröstet und in Graphittiegeln mit 10 Proc. Eisen geschmolzen, das erhaltene Silber aber raffinirt. Reiche Rückstände werden mit den ärmern Erzen verschmolzen. Der Silberverlust soll 1—2¾ Proc. betragen.

Ein electrochemische Zugutemachung der Silbererze, wie sie von Becquerel*) angegeben, ist wohl an verschiedenen Orten mit mehr oder weniger günstigem Erfolge versucht worden, hat jedoch keine weitere Benutzung bis jetzt gefunden.

Anwendung des Silbers. Reines Silber findet Anwendung bei der Versilberung (im Feuer, auf nassem, trocknem und galvanischem Wege, sowie durch Plattiren) von Metallen, besonders des Kupfers, Messings und Neusilbers; ein namhafter Verbrauch desselben ist auch durch die Photographie entstanden, zu welchem Behufe, wie auch zu medicinischen Zwecken, das salpetersaure Salz dargestellt wird. Der grösste Theil des Silbers wird zu Geräthschaften und Münzen verarbeitet, da indess das reine Metall sehr weich ist, so verwendet man mit geringen Ausnahmen, sowohl zu Münzen, als auch

*) Traité d'Electricité et de Magnétisme etc. etc. tom. II. liv. 8. B.- u. hüttenm. Zeitg. 1856. S. 2 u. f.

zu Geräthschaften, die härtere Legirung des Silbers mit Kupfer und bezeichnet den Gehalt solcher Legirungen an reinem Silber entweder auf die Weise, dass man die Lothe reinen Silbers angiebt, welche in der Mark (= 16 Lth.) enthalten sind, oder dass man Feinsilber mit $^{1000}/_{1000}$ bezeichnet und den Feingehalt des legirten Silbers in Tausendtheilen ausdrückt.

Gold.

Eigenschaften. Das Gold ist das dehnbarste und streckbarste aller Metalle. Es krystallisirt in Formen des regulären Systems. Das specifische Gewicht des (mit Oxalsäure reducirten und im Graphittiegel geschmolzenen) Goldes ist nach G. Rose auf 14° R. reducirt, 19,3189, durch Zusammenpressen wird dasselbe etwas erhöht. Der Schmelzpunkt des Goldes liegt ungefähr bei 1100° C., im Fluss zeigt es eine meergrüne Farbe. Nur bei sehr hoher Temperatur, wie z. B. im Knallgasgebläse zeigt es sich etwas flüchtig. Weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch in der Glühhitze wird das Gold oxydirt, ebenso wirken weder Salpetersäure noch Salzsäure noch Schwefelsäure auf dasselbe, aber Chlor und Gemische, welche Chlor entwickeln, lösen es, indem Goldchlorid entsteht. Durch Schmelzen mit Borax wird es blassgelb, durch Schmelzen mit Salpeter mehr röthlich von Farbe.

Von den Golderzen und dem Probiren derselben.

Erze. Das Gold findet sich in der Natur meist gediegen, fast immer aber legirt mit Silber, häufig auch verbunden mit andern Metallen (besonders Quecksilber, Kupfer, Eisen). Der Silbergehalt schwankt sehr beträchtlich, von 0,16 Proc. bis gegen 39 Proc. Bestimmte Verhältnisse finden hierbei nicht statt, vielmehr sind beide Metalle als isomorph gemischt anzusehen. Sehr selten tritt das Gold vererzt auf, so z. B. im Schrifterz $Ag\,Te^3 + Au\,Te^3$, Blättertellur $(Pb\,Au)^2\,(S\,Te\,Sb)^3$.

Der grösste Theil des Goldes wird aus diluvialen oder alluvialen Anhäufungen von Thon, Lehm, Sand, Geröll und Gesteinsschutt gewonnen, welche durch Zerstörung oder Zer-

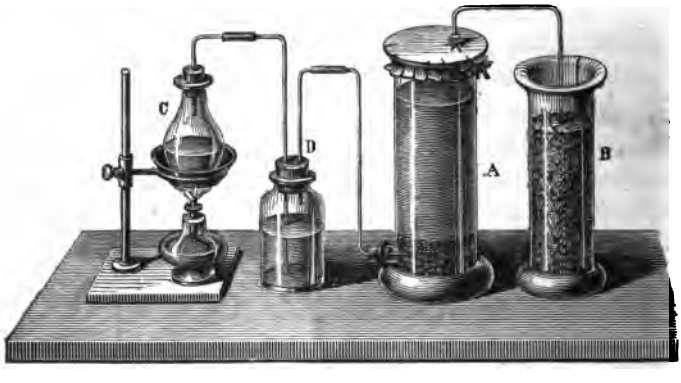
setzung goldhaltiger Gebirgsglieder oder Lagerstätten des Grundgebirges erzeugt worden sind. In diesen unmittelbar an oder nahe unter der Erdoberfläche ausgebreiteten Ablagerungen findet sich das Gold (Waschgold) gediegen in Form von Staub, feinen Blättchen und Körnern, bisweilen selbst in grösseren Stücken, oft in Begleitung von Krystallen oder Bruchstücken von Magnet-, Glanz-, Chrom- oder Titaneisenerz, Topas, Granat, Epidot, Korund, Spinell, Peridot, Zirkon, Chrysoberyll (so in Californien, Columbien und Australien), desgleichen von Platin (am Ural, in Columbien und Nord-Carolina) und von Demant (in Brasilien). Ausserdem wird das Gold unterirdisch aus verschiedenen, im festen Grundgebirge eingeschlossenen Lagerstätten gewonnen, so besonders häufig auf Gängen, die vorwiegend Quarz und darin das Gold (Berggold) gediegen in Blättchen, Körnern, Krystallen und Trümmern, zumeist in Gesellschaft von verschiedenen erdigen und metallischen Mineralien, als namentlich Eisenkies, Arsenkies, Kupferkies, Bleiglanz, Zinkblende, Antimonglanz etc. enthalten, welche letztere selbst mehr oder minder goldhaltig zu sein pflegen. Das Gold findet sich dann nicht immer im metallischen Zustande, sondern kommt auch vererzt auf diesen Lagerstätten vor, so auf den Gängen von Nagyag in Siebenbürgen in den oben erwähnten Tellurverbindungen. Endlich zeigen manche silbererzführende Lagerstätten einen obwohl geringen Gehalt an Gold, so enthalten die Erze des Rammelsberges am Harze $^1/_{7300000}$ Gold, die Zinkblenden des Oberharzes sind ebenfalls, jedoch in noch geringerem Grade goldhaltig, in Freiberg zeigen die auf einigen Gruben brechenden Schwefelkiese einen Goldgehalt, und zwar geht derselbe von 0,00003 Proc. bis 0,0015 Proc.

Probirverfahren. Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich, dass man es bei der Untersuchung auf Gold in Erzen und Produkten fast stets auch mit einem Gehalte an Silber zu thun hat, da nun das Verhalten des Goldes bei der Probe auf trocknem Wege, ganz analog dem des Silbers ist und diese Art der Untersuchung am häufigsten Anwendung findet, so erhält man auch dann immer eine Legirung von Gold mit mehr oder weniger Silber und es besteht das Eigenthümliche der Goldprobe nur noch in einer weitern Trennung dieser beiden Metalle.

Erze, welche das Gold in gediegenem Zustande und in nicht zu geringer Menge enthalten, verwäscht man an einigen Orten auf Sichertrögen und wiegt das Gold nach dem Trocknen aus oder schmilzt es wegen etwa noch anhängender erdiger Theile mit etwas Borax im Tiegel zusammen. Am zuverlässigsten untersucht man Erze von reicherem und mittlerem Gehalte mittelst der Ansiedeprobe, welche nach dem beim Silber S. 229 angegebenen Verfahren ausgeführt wird. Auf 1 Probircenter Erz nimmt man die achtfache Menge Blei und $^1/_2$ Ctr. Borax, bei armen Erzen muss die Anzahl der Proben vervielfacht werden oder man wählt ein Tiegelschmelzen und wiegt dazu 1 Pfd. und noch mehr von dem Erze ab, röstet dasselbe wohl, wenn viel Schwefelverbindungen vorhanden sind, auf einem mit Thon überstrichenen Eisenbleche ab, welches man über Feuer legt, und schmilzt es mit den nöthigen Flussmitteln und Bleiglätte oder Probirblei zusammen, das erfolgende Werkblei wird zerkleint, die einzelnen Stücke auf Scherben verschlackt, bis ein König erfolgt, den man abtreibt.

Goldarme Erze und steinige Hüttenprodukte kann man auch nach folgendem Verfahren auf ihren Goldgehalt untersuchen: eine grössere Menge (50—200 Grm.) wird gut abgeröstet und mit äusserst wenig Wasser angefeuchtet, in einen tubulirten Glascylinder *A* Fig. 34 geschüttet. Auf den Boden

Fig. 34.



dieses Cylinders werden vorher, wie aus der Figur zu ersehen, gröbere und feinere Quarzstücke gebracht, welche als Filter

für die später stattfindende Auslaugung dienen. Der Cylinder erhält einen Ueberzug von Kautschuk mit Oeffnung für eine in das Gefäss führende Glasröhre. In dem Kolben *C*, welcher in einem Sandbade steht und durch eine Spirituslampe erwärmt werden kann, wird Chlor entwickelt, und zwar aus einem Gemenge von pulverisirtem Braunstein (10 Grm.), gewöhnlicher Salzsäure (40 Grm.) und mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnter Schwefelsäure (10 Grm.) Das Chlor muss, ehe es in den Cylinder *A* tritt, von etwa beigemengter Chlorwasserstoffsäure befreit sein, und wird deshalb durch die mit Wasser z. Th. gefüllte Waschflasche *D* geleitet, es tritt durch das Quarzfilter in das locker liegende Erz und verwandelt das darin enthaltene Gold in Goldchlorid. Nach einiger Zeit kommt das Gas im obern leeren Theile des Cylinders mit seiner gelblichen Farbe zum Vorschein und tritt endlich in den Cylinder *B*, in welchem sich zur Absorption des Chlors Löschpapier mit Spiritus angefeuchtet befindet. Hat die Chlorentwicklung aufgehört, so wird der Apparat auseinandergenommen, der Tubus des Glascylinders *A* mit einem andern Korke, der eine kleine, nach abwärts gebogene Glasröhre enthält, geschlossen und durch Aufgiessen von heissem Wasser auf das Erz das entstandene Goldchlorid extrahirt, die Flüssigkeit mit etwas Salzsäure versetzt, das Gold durch Eisenvitriol ausgefällt, abfiltrirt und mit Blei abgetrieben.

Die weitere Behandlung der bei der Probe auf Gold durch Ansieden und Abtreiben erhaltenen Legirung von Gold und Silber erfolgt auf nassem Wege, und zwar bedient man sich zur Auflösung des Silbers der Salpetersäure. Es darf bei einer solchen Scheidung das Gewichtsverhältniss des Silbers zum Golde nicht unter $2^1/_2$ sein, indem sonst keine oder eine nur sehr unvollständige Auflösung des Silbers stattfindet. . Das aus göldischen Erzen und Produkten ausgebrachte Gemisch von Silber und Gold ist sehr häufig so beschaffen, dass das erstere Metall bei Weitem vorwaltet, so dass man einem solchen Korn kein Silber zuzusetzen braucht; die aus den eigentlichen Golderzen aber erzeugte Legirung ist gewöhnlich reicher an Gold als an Silber, so dass man auch dann genöthigt ist, dieselbe mit Silber zusammenzuschmelzen. Die Vereinigung der Legirung mit dem erforderlichen Silber geschieht durch Ab-

treiben mit Blei auf einer Kapelle, der Zusatz von Silber aber wird entweder durch eine Vorprobe oder durch die mehr oder weniger gelbe bis weisse Farbe der Legirung bestimmt, und geht von der $2^1/_2$fachen bis gleichen Gewichtsmenge des Korns. Ebenso nimmt man auch eine grössere oder geringere Menge Blei, je nachdem die Legirung einen niedrigen oder hohen Goldgehalt hat. Das dünn ausgeplattete Metallkorn wird im zusammengerollten Zustande mit nicht zu concentrirter Salpetersäure gekocht, dieselbe Operation mit etwas stärkerer Säure nochmals wiederholt und endlich das zurückbleibende Gold mehrmals mit Wasser ausgesüsst. Sind in der Legirung mehr als 3 bis 4 Theile Silber auf 1 Theil Gold vorhanden, so bleibt das Gold stets in Pulverform zurück. Ein sehr geringer Gehalt des Goldes an Platin geht bei der vorerwähnten Behandlung der silberhaltigen Legirung mit Salpetersäure mit in Lösung über, ein grösserer, indess wohl selten vorkommender Platingehalt kann durch wiederholtes Zusammenschmelzen der Legirung mit Silber etc. entfernt werden.

Die Ausführung von Goldproben mit Hülfe des Löthrohres findet auf ganz ähnliche Weise, wie die von Silberproben S. 230 statt. Arme Erze müssen mehrfach eingewogen werden. Das Werkblei von 2 oder 3 Proben wird concentrirt, bis zuletzt ein Korn erfolgt, welches man feintreibt. Bei sehr kiesigen Erzen und steinigen Hüttenprodukten kommt man kürzer auf folgende Weise zum Ziele: 25—30 Grm. oder bei sehr geringen Gehalten noch mehr der feingepulverten Substanz werden in einem Schälchen oder auf einem Eisenblech gut geröstet, hierauf mit Salzsäure digerirt, das Ganze zur Trockniss eingedampft und wieder mit Wasser behandelt, um die löslichen Theile von den unlöslichen zu trennen, Das Ganze versetzt man zur Ausfällung von etwa mit in Lösung gegangenem Golde mit einer Lösung von Eisenvitriol, filtrirt den Niederschlag sammt Rückstand ab, wäscht gut aus, trocknet und verbrennt das Filter, schmilzt das Ganze mit Probirblei und Boraxglas zusammen und treibt das Werkblei ab. Es versteht sich von selbst, dass man hier ebenso gut eine Extraction des Erzes durch Chlor vorausschicken, den mit Eisenvitriol erhaltenen Niederschlag vor dem Löthrohr mit Probirblei und Boraxglas schmelzen und so das Gold be-

stimmen kann. Die Trennung des Silbers vom Golde erfolgt ebenfalls durch Salpetersäure und muss hierbei in Bezug auf das Verhältniss zwischen Silber und Gold ebenso alles Dasjenige berücksichtigt werden, was früher bei der Muffelprobe erwähnt ist. Die Gewichtsbestimmung sehr kleiner Goldkörner erfolgt, wie bei der Silberprobe, durch Messung des Durchmessers dieser Körnchen auf dem Maassstabe*).

Gewinnungsmethoden des Goldes.

Bei dem eigenthümlichen Vorkommen des Goldes spielt unter den verschiedenen Methoden, welche die Gewinnung dieses Metalls zum Zwecke haben, das einfache Verwaschen der Erze eine wichtige Rolle. Man hat dabei schon seit langen Zeiten die grosse Verbindungsfähigkeit, welche zwischen dem Gold und Quecksilber stattfindet, benutzt und an verschiedenen Orten das letztgenannte Metall zur vollkommneren Extraction des Goldes bei diesem Waschprozess mit zu Hülfe genommen. Die Zugutemachung so armer Erze, wie sie nicht selten durch die eben erwähnten Arbeiten erfolgt, kann im Wege des Schmelzprozesses nicht oder höchstens nur dann lohnen, wenn die Erze gleichzeitig einen Silbergehalt haben, wobei letzterer sowohl als Ansammlungsmittel für das Gold dient, als auch die Schmelzkosten mit trägt. Vortheilhafter für manche Erze, selbst bei sehr geringem Goldgehalte, gestaltet sich die der Neuzeit angehörende Benutzung des Chlors, wodurch das Gold als leicht lösliches Goldchlorid extrahirt wird. Mit Ausnahme der letztgenannten Methode resultirt bei der Zugutemachung der Golderze stets eine Legirung von Gold und Silber, aus welcher das Gold durch einen besondern Prozess noch geschieden werden muss.

---

*) Diese bei einiger Uebung vollkommen sichere Bestimmungsweise gewährt den Vortheil, dass man bei der Probe von Erzen und Produkten, welche sehr arm an Gold und Silber sind, mit einer weit geringern Menge ebenso genau zum Ziele gelangen kann, als es bei Anwendung der Muffel der Fall ist. Man ist hier genöthigt, eine viel grössere Quantität Erz zu nehmen, um schliesslich ein wägbares Goldkorn zu erhalten.

1) Gewinnung des Goldes durch Verwaschen und Amalgamiren der Erze.

Das einfache Verwaschen der Erze, wie es hauptsächlich bei Goldsand in vielen Gegenden in Schüsseln, Schaalen, Trögen und Waschmaschinen verschiedener Art erfolgt, ist ein mangelhafter Prozess, bei welchem ein nicht unbeträchtlicher Theil des Goldes verloren geht. Eine bedeutende Vervollkommnung hat derselbe durch die Benutzung des Quecksilbers dabei erlangt, dessen man sich sowohl bei Goldsand, als auch bei Erzen, welche gleichzeitig einer besonderen Aufbereitung unterworfen werden müssen, wie Quarz, Schwefelkies etc. bedient. Bei der Amalgamation von Goldsand verwäscht man am zweckmäsigsten denselben vorher und bringt erst den concentrirten Schliech mit dem Quecksilber in den verschiedenen Apparaten in Berührung. Müssen die Erze zerkleint und gewaschen werden, so findet die Amalgamation entweder nach erfolgtem Waschprozess mit aufbereiteten Erzen statt (Verfahren in Salzburg, Ungarn, Siebenbürgen etc.) oder sofort mit der aus dem Pochsatze ablaufenden Trübe, ehe dieselbe einer weiteren Aufbereitung unterworfen wird (Tyroler Verfahren); die z. Th. entgoldeten Schlieche werden gewöhnlich im Wege des Schmelzprozesses weiter zu Gute gemacht. Der Goldverlust beim Hüttenprozess wird durch diese vorausgehende Gewinnung von Gold (Mühlgold) wesentlich gemindert.

Von den bei der Amalgamation des Goldes benutzten mechanischen Vorrichtungen haben sich Mühlen am meisten bewährt, ihre Construction weicht an den verschiedenen Orten etwas von einander ab, die in Tyrol übliche Einrichtung s. Bd. I, S. 223*). Die Anwendung von Fässern wie bei der europäischen Silberamalgamation hat man mehrfach wegen der Zerstäubung des Quecksilbers in der grossen Menge tauben Erzes und der dadurch erschwerten Einwirkung aufs Gold als weniger vortheilhaft befunden, auf manchen Goldwäschereien indess, z. B. in Sibirien**), macht man davon Anwendung,

---

*) Ueber einige neuere Quickmühlenapparate s. Berg- u. h. Zeitg. 1854. S. 30. 1859. S. 258.

**) Berggeist 1861. Nr. 36.

man bringt dort den durch den Waschprozess erzeugten (viel Magnet-, Titan- und Chromeisenstein haltenden) Schliech, nachdem man denselben mit etwas Kochsalz geröstet und gemahlen, mit $^1/_5$ bis $^1/_{20}$ seines Gewichts Quecksilber, $^1/_{500}$ Eisenfeilspähnen und ebensoviel englischer Schwefelsäure nebst dem nöthigen Wasser in rotirende Fässer und verfährt, wie bei der Amalgamation der Silbererze.

2) Gewinnung des Goldes durch Verschmelzen der Erze.

Bei der Verschmelzung von Golderzen sucht man den Goldgehalt entweder zunächst in steinigen Produkten anzusammeln, resp. zu concentriren und unterwirft diese hierauf einer Verbleiung oder man bedient sich sofort des Bleies als Extractionsmittel für das Gold. Beide Prozesse sind indess bei sehr geringen Gehalten (unter 0,004 Proc.) aus ökonomischen Gründen kaum oder höchstens nur unter ganz besondern Umständen anwendbar. Enthalten die Erze dagegen gleichzeitig einen Silber- oder Kupfergehalt, so kann selbst auch ein sehr unbedeutender Goldgehalt mit Nutzen ausgebracht werden, wie dass z. B. in Ungarn, am Unterharz und in Freiberg der Fall ist. Man nimmt bei der Verschmelzung solcher Erze auf den geringen Goldgehalt derselben weiter keine Rücksicht und verarbeitet sie mit durch die für Silbererze bestehenden und bei diesen erwähnten Zugutemachungsmethoden, das ausgebrachte Silber wird dann der Scheidung unterworfen. Von Anossow*) wurde eine Verschmelzung sibirischen eisenoxydhaltigen Goldsandes mit entsprechenden Flussmitteln über Hohöfen ausgeführt, um das im Sand befindliche Gold im Roheisen anzusammeln, man erhielt aus 693 Pud Sand (à16,381 Kilogr.), 19 Pud 17,5 Pfd. Roheisen mit einem durchschnittlichen Goldgehalt von 0,585 Proc. Gold. Trotzdem, dass man angeblich auf diese Weise 87 Mal mehr Gold als durch das Verwaschen des Sandes erhielt, sind diese Versuche nicht weiter fortgesetzt werden.

---

*) Karst. Arch. 2. R. XI. p. 406. Zerrenner, Anleitung zum Goldwaschen etc. 1851. p. XLVII.

3) Extraction des Goldes durch Chlor.

Die Benutzung des Chlors zur Extraction des Goldes aus goldarmen Erzen wurde zuerst von Plattner im Jahre 1848 für die Arsenikabbrände von Reichenstein in Schlesien empfohlen, deren Zugutemachung sowohl im Wege des Schmelzprozesses, als auch durch Amalgamation seit längerer Zeit ohne Erfolg versucht worden war.*) Das Verfahren, dessen Ausführung im Kleinen schon bei der Probe auf Gold S. 280 beschrieben wurde, eignet sich ganz besonders zur Entgoldung goldhaltiger Arsen- und Schwefelkiese und goldhaltigen Sandes; die erstgenannten Erze müssen vorher einer sorgfältigen Abröstung unterliegen, damit so wenig wie möglich unzersetzte Schwefel- und Arsenmetalle vorhanden sind, indem eine Einwirkung des Chlors auf diese Verbindungen stattfindet und ein unnöthiger Verbrauch desselben veranlasst wird. Das Chlor kann in Wasser gelöst oder was noch zweckmässiger ist, im gasförmigen Zustande mit dem (schwach angefeuchteten) Erze in Berührung gebracht werden. Das Gas muss aber frei von Chlorwasserstoffsäure sein und deshalb vorher durch ein Waschgefäss gehen, es werden sonst nicht allein vorhandene Metalloxyde leicht aufgelöst, sondern es entsteht auch bei mangelhafter Röstung Schwefelwasserstoffgas etc., welches das entstandene Goldchlorid wieder zersetzt. Als Material für die Gefässe, in denen die Imprägnirung des Erzes mit Chlor vorgenommen wird, eignet sich glasirtes Steingut am besten, hölzerne und metallne Gefässe sind nicht anwendbar. Die Form der Gefässe ist am zweckmässigsten die cylindrische, mehr hoch als weit, oben offen, unten aber mit kleiner Oeffnung und flachen trichterförmigem Ansatz für die Filtrirvorrichtung versehen, welche aus grösseren und kleineren Quarzstücken besteht. Durch die kleine Oeffnung in der Mitte des Bodens erfolgt das Einleiten des Chlors, sowie später das Ablaufen der goldhaltigen Lauge. Aus letzterer wird das Gold am besten durch Schwefelwasserstoffgas gefällt.

Zu Reichenstein in Schlesien, wo das Verfahren zuerst

*) Karst. Arch. 2. R. Bd. 24. p. 694. B.- u. hüttenm. Zeitg. 1850. Nr. 52 1852. Nr. 11 u. f. 1860. Nr. 14. 1861. Nr. 15. Preuss. Zeitschr. 1855. III. Bd. 1. Lief. p. 128.

zur Anwendung gelangte, wird dasselbe in folgender Weise ausgeführt*). Die Rückstände (Abbrände) von der Gewinnung des Arsens aus dem dort vorkommenden Arseneisen, welche nach vielfachen Untersuchungen $^1/_9$ bis $^1/_{12}$ Lth. Gold nebst $^1/_5$ bis $^1/_6$ Lth. Silber im Ctr. enthalten, kommen in Bottiche von Steingut von der oben beschriebenen Form, und zwar auf einen mit Holzkeilen befestigten thönernen Siebboden, welcher auf dem Quarzfilter liegt; in je zwei Gefässe schüttet man $1^1/_2$ Ctr. schwach angefeuchtete Abbrände. Das Chlor wird in thönernen Töpfen entwickelt und zwar haben jedesmal zwei Bottiche ein Entwicklungsgefäss, in welches 7 Pfd. Braunstein und die nöthige Säure kommen, mittelst Bleiröhren wird das Gas nach den mit Holzdeckeln überdeckten Bottichen geleitet und geht vorher durch ein, nach Art der Woulf'schen Flaschen eingerichtetes Waschgefäss. Nach Beendigung der Chlorentwicklung bleiben die Bottiche bis zum nächsten Tage ruhig stehen. Das Auslaugen erfolgt so lange, bis aus jedem Bottich 4 Gefässe à 12 Quart Inhalt gefüllt sind. Die Flüssigkeit im vierten Gefäss wird zum Aufgiessen einer neuen Post mit verwendet, diejenige aber aus den drei ersten Gefässen kommt in Glasballons und wird sofort durch Schwefelwasserstoffgas gefällt; zum schnelleren Absetzen des Niederschlags und der besseren Filtration wegen, wird die Lauge während der Fällung bis circa 25° R. erwärmt. Die klare Flüssigkeit wird durch Heber abgezogen und durch Papier filtrirt, die Niederschläge in den Ballons aber zusammengespült, ebenfalls auf die Filter gebracht und mit diesen getrocknet. Die Filter sammt Niederschlag werden verbrannt, die Masse kocht man mit Königswasser aus und schlägt die Goldlösung mit Eisenvitriol nieder. Das erhaltene Gold wird gut ausgewaschen und mit Salpeter und Borax gemengt in hessischen Tiegeln geschmolzen.

Man hat in Reichenstein eine sehr verschiedene Goldausbeute aus den Abbränden gehabt und die Ursache davon in einem zufälligen Kalkgehalt derselben gefunden. Der durch das Rösten entstandene Aetzkalk geht bei der Aufbewahrung der Rückstände an der Luft in Hydrat über und wirkt allmälich zersetzend auf die in den Abbränden enthaltenen Sili-

*) B.- u. hüttenm. Zeitg. 1860. Nr. 14. 1861. Nr. 15.

kate, diese werden dann beim Imprägniren mit Chlor von letzterem angegriffen, so dass unter Umständen ein nicht geringer Theil desselben für den eigentlichen Zweck verloren gehen kann.

Ein Uebelstand bei dem Verfahren ist der, dass die Abbrände beim Auslaugen eine bedeutende Wassermenge binden, die nicht abläuft und eine vollständige Verdrängung des gelösten Goldes sehr schwierig macht. Georgi*) schlägt deshalb die Anwendung eines Saugapparates, ähnlich wie bei der Fabrikation des Zuckers vor. Nach Demselben werden bei der Einrichtung in Reichenstein sämmtliche Kosten, incl. Zinsen des Anlagecapitals, durch eine Ausbeute von $^1/_{36}$ Lth. Gold per Ctr. Abbrände gedeckt.

In Schemnitz**) hat man mit Erfolg die Extraction des Goldes durch Chlor aus antimon- und kupferhaltigen Rohlechen versucht, nachdem der Silbergehalt derselben so weit als möglich durch die Kochsalz-Extraction gewonnen worden war. Die Rohleche enthalten im Ctr. 1,8 Denär Gold, $5^1/_4$ Lth. Silber, 5,3 Proc. Antimon, 1,5 Proc. Kupfer. Vom Golde wurden 70 Proc., nach dem Rösten der Rückstände mit 0,25 Proc. Kochsalz, sogar 80 Proc. durch Chlor extrahirt.***)

4) Scheidung des Goldes vom Silber.

Diese Scheidung kann auf trocknem und nassem Wege vorgenommen werden. Die Verfahrungsarten auf trocknem Wege sind indess gänzlich veraltet und sehr mangelhaft, wo hingegen die Scheidung auf nassem Wege zu grosser Vollkommenheit gelangt ist.

a) Scheidung auf trocknem Wege.

1) Durch Schwefelantimon. Diese Methode beruht darauf, dass Schwefelantimon mit Silber sich in Schwefelsilber und Antimon umsetzt, welches letztere mit dem vorhandenen Golde zusammengeht. Die granulirte Legirung, welche min-

*) Berg- u. hüttenm. Zeitg. 1861. Nr. 15.

**) Oesterr. Zeitschr. 1857. Nr. 43. Berg- u. hüttenm. Zeitg. 1857. S. 416.

***) In Schmöllnitz röstet man Kupferspeise chlorirend, extrahirt Gold und Silber mit unterschwefligsaurer Kalklösung, fällt Gold und Silber durch Schwefelcalcium und scheidet den Niederschlag durch Schwefelsäure. (Oest. Zeitschr. 1860. Nr. 25. Berg- und hüttenm. Zeitg. 1862. S. 319.)

destens 50 Proc. Gold enthalten muss, wird mit 2 Theilen Schwefelantimon im Tiegel geschmolzen und hierauf in eine Form gegossen. Dabei sondert sich zu unterst eine Verbindung von Gold und Antimon und darüber eine aus Schwefelantimon, Schwefelsilber und etwas Antimongold bestehende Verbindung (Plachmal) ab. Das von dem Regulus getrennte Plachmal wird nochmals, nach Befinden auch öfter, umgeschmolzen und ausgegossen, bis sich kein Antimongold mehr abscheidet. Die erhaltenen Antimonkönige werden zur Verflüchtigung des Antimons vor dem Gebläse oder unter der Muffel erhitzt, das zurückbleibende Gold aber wird durch Schmelzen mit Borax, Salpeter und Glas vollends gereinigt. Das Plachmal zersetzt man durch Schmelzen mit Glätte und Eisen.

2) Durch Glätte und Schwefel. Man bezweckt hierdurch nicht die gänzliche Abscheidung des Goldes, sondern nur die Concentration desselben in einer geringern als in derjenigen Quantität Silber, mit welcher es ursprünglich verbunden war, so dass die Legirung zur Scheidung durch Salpetersäure geeignet ist. Das granulirte göldische Silber wird mit $^1/_8$ Schwefel zusammengeschmolzen, hierbei bildet sich Schwefelsilber, während das Gold metallisch in der Masse vertheilt bleibt. Durch Aufstreuen von Glätte (auf jede Mark Silber $1-1^1/_2$ Lth.) entsteht unter Bildung von Schwefelblei metall. Silber, welches zu Boden sinkt und dabei das Gold mitnimmt. Das Schwefelmetall oder Plachmal muss wiederholt geschmolzen werden, bis sich kein regulinisches Metall mehr abscheidet. Auch wird das erhaltene göldische Silber wiederholt mit Schwefel und Glätte geschmolzen, bis man endlich das Gold in Verbindung mit einer solchen Quantität Silber erhält, dass die Legirung durch Salpetersäure geschieden werden kann.

3) Durch Cementation. Das silberhaltige Gold (am zweckmässigsten 8—10karätig) wird im dünn ausgewalzten Zustande in thönernen Töpfen oder Tiegeln, geschichtet mit dem Cementirpulver, bei einer nicht bis zum Schmelzen gesteigerten Temperatur mehrere Stunden lang erhitzt. Das einfachste und bewährteste Pulver soll aus folgenden Ingredienzen bestehen: Kochsalz, Alaun und Eisenvitriol von jedem 1 Theil, Ziegelmehl 3 Th. Mit Hülfe der Schwefel-

säure des Vitriols und Alauns entwickelt sich aus dem Kochsalz Chlor, welches das Silber in Chlorsilber verwandelt, das Gold indess bei der hohen Temperatur metallisch lässt, das Chlorsilber dringt in das Cementirpulver ein. Das Ziegelmehl bewirkt durch die Vertheilung eine allmähliche Entwicklung des Chlors. Nachdem der Tiegel erkaltet ist, wird das zusammengebackene Pulver vorsichtig vom Golde abgelösst und dieses behufs der völligen Reinigung mit Wasser ausgekocht, es ist von poröser und mürber Beschaffenheit und wird mit Borax eingeschmolzen.

b) Scheidung auf nassem Wege.

Dieselbe kann mittelst Salpetersäure oder Schwefelsäure geschehen. Von der Methode mit Salpetersäure macht man im Grossen jetzt wenig Gebrauch, sie ist vielmehr durch Anwendung der Schwefelsäure zu diesem Zweck fast überall verdrängt worden.

Man nennt das erstere Verfahren auch die Scheidung durch die Quart, da man früher ein Verhältniss des Goldes zum Silber in der Legirung wie 1 : 3 für unbedingt nothwendig hielt. Die Versuche Pettenkofer's*) und Anderer haben indess dargethan, dass man es mit der Beobachtung dieser Vorschrift nicht so genau zu nehmen braucht und dass die Trennung beider Metalle noch vollkommen gelingt, wenn auf 1 Th. Gold nicht mehr als $1^3/_4$ bis $2^1/_2$ Th. Silber vorhanden sind. Die Scheidung muss in Glasgefässen, welche am zweckmässigsten mit Helm und Vorlage versehen sind, in der Wärme erfolgen, die Silberlösung wird entweder zur Trockniss eingedampft, die Masse geglüht und das Silber eingeschmolzen oder man zerlegt das salpetersaure Salz durch Kupfer oder fällt das Silber als Chlorsilber aus und reducirt dieses**).

Scheidung mittelst Schwefelsäure (Affinirung). Concentrirte Schwefelsäure lösst in der Hitze Silber auf, während Gold nicht davon angegriffen wird. Diese Trennungsmethode, welche sich vor derjenigen mit Salpetersäure durch grössere Einfachheit und Wohlfeilheit auszeichnet, ist jetzt fast allgemein in den Scheideanstalten eingeführt. Die Scheidung

*) Bergwerksfreund Bd. XII. S. 6.

**) Ueber das Verfahren mittelst Salpetersäure in der Münze zu Philadelphia s. polyt. Centralbl. 1855. S. 274.

gelingt am vollständigsten, wenn das Metall nicht viel mehr als 25 Proc. und nicht viel weniger als 18—19 Proc. Gold, das übrige Silber und Kupfer enthält. Uebersteigt der Goldgehalt den vierten Theil der Legirung, so erschweren mechanische Gründe die vollständige Affinirung, indem das Gold zu dicht bleibt, die Schwefelsäure daher das ganze Scheidegut nicht mehr gehörig zu durchdringen vermag und die letzten Silberantheile nicht vollständig wegnehmen kann.

Man ist mittelst der Scheidung mit Schwefelsäure im Stande Silber von circa 0,1 Proc. Goldgehalt noch mit Gewinn zu scheiden. Bei niedrigeren Gehalten, als die oben angegebenen, zeigt sich die Erscheinung, dass man das Gold durch Kochen mit Schwefelsäure nicht vollständig vom Silber befreien kann. Ein geringer Gehalt des Scheidegutes an Kupfer ist nicht nachtheilig, dasselbe ist mit sehr geringen Mengen von Blei der Fall. Kupferreichere Legirungen befreit man in manchen Scheideanstalten von dem grössten Theil dieses Metalls dadurch, dass man sie im zerkleinten Zustande im Flammofen glüht, wobei sich Kupferoxyd bildet, welches durch verdünnte Schwefelsäure extrahirt wird; der Prozess muss nach Befinden öfters wiederholt werden, um das Silber auf den beabsichtigten Feingehalt zu bringen. An manchen Orten scheidet man indess auch sehr kupferhaltige Legirungen ohne diese Vorbereitung. Bleireicheres Silber muss feingebrannt oder raffinirt werden.

Besteht das Metallgemisch aus grösseren Stücken, so werden diese granulirt. Das Auflösen erfolgt mit concentrirter Schwefelsäure (von 66° B.) in Kesseln, welche von Platin, Gusseisen oder Porzellan sein können. Gusseiserne Gefässe sind ganz zweckmässig und finden auch am häufigsten Anwendung. Sie sind mit bleiernen Deckeln versehen, in welchen eine Eintragsöffnung sowie ein Rohr zur Ableitung der schwefligen Säure sich befindet. Letztere wird entweder nach einem gut ziehenden Schornstein geführt, wobei man wohl gleichzeitig Wasserdampf zuleitet oder geht in für die Schwefelsäurefabrication bestimmte Bleikammern oder wird mit Absorptionsmitteln, wie z. B. Kalkbrei, in Berührung gebracht. Die eisernen Kessel haben einen solchen Inhalt, dass mehrere Centner der Legirung mit einem Male in Arbeit genommen werden können.

1 Aeq. Silber bedarf 2 Aeq. concentrirte Säure zur Zersetzung (d. s. auf 100 Th. Silber 90 Th. Schwefelsäurehydrat), da aber das entstandene schwefelsaure Silberoxyd während der Kochung in Lösung erhalten bleiben muss, so ist ein grosser Ueberschuss an Schwefelsäure erforderlich, und man nimmt deshalb das $2-2^1/_2$fache von Silber an Säure.

Die weitere Behandlung der Lösung ist verschieden, je nachdem die Legirungen Kupfer enthalten oder nicht. Da wo man kupferfreies göldisches Silber scheidet, wie z. B. in Oker und Freiberg, lässt man nach erfolgter Lösung das staubförmige Gold sich absetzen, giesst die Lösung in eine Bleipfanne über, in der sich entweder heisses Wasser schon befindet oder in welcher das Gemisch von Wasser und Silberlösung durch Dampf erhitzt wird, und fällt das Silber durch Kupfer. Der im Kessel zurückgebliebene schlammige Rückstand, welcher aus ausgeschiedenem Silbervitriol und Gold besteht, wird wiederholt mit Säure in einem kleinen Kessel ausgekocht, das Gold aber endlich auf die später zu beschreibende Weise von dem noch dabei befindlichen Silbergehalte befreit. Bei kupfrigem Scheidegut bleibt nach dem Kochen mit Schwefelsäure ein Rückstand, welcher ausser Silbervitriol und Gold fast sämmtliches Kupfer als schwefelsaures Salz enthält, da dasselbe nur zum geringsten Theile in der concentrirten Säure löslich ist. Man kocht nun entweder diesen Satz zur Entfernung des Kupfersalzes in einer bleiernen Pfanne mit Wasser aus und behandelt ihn hierauf in einem Kessel von Platin oder Eisen zur Entfernung des Silbersalzes wiederholt mit Schwefelsäure oder man fällt das in die Bleipfanne gebrachte Gemisch von Gold, Silber- und Kupfervitriol, nachdem man letzteres Salz durch heisses Wasser gelöst, mit Kupfer aus und kocht das erhaltene Gemenge von Gold und metall. Silber aufs Neue mit Schwefelsäure im eisernen Kessel oder schmilzt es mit goldreichen Legirungen zusammen, um diese für die Scheidung geeignet zu machen.

Das ausgefällte Silber wird gut ausgewaschen, zur Beschleunigung des Trocknens stark gepresst und die Kuchen auf eisernen Platten oder in Retorten stark erhitzt, hierauf aber in irdenen oder eisernen Tiegeln eingeschmolzen. Bleihaltiges Silber hat hierbei die Eigenschaft stark zu rauchen,

wodurch leicht Silberverlust entsteht, man sucht deshalb nicht nur den Tiegel sondern auch die Oberfläche des Metallbades bedeckt zu erhalten durch Aufstreuen von etwas Salpeter, Borax und Ziegelmehl oder Knochenasche, in welches Gemenge das Bleioxyd sich hineinzieht. Das Silber wird in mit Thon ausgestrichene Formen ausgegossen und hat meist einen sehr hohen Feingehalt.

Das zurückgebliebene pulverförmige Gold ist, besonders wenn es von der Scheidung sehr goldarmen Silbers herrührt, selbst nach mehrmaligem Auskochen mit Schwefelsäure auf keinen höheren Gehalt als 96—97 Proc. zu bringen. Nach Pettenkofer*) lässt sich indess dieser Antheil von Silber, welcher von der kochenden Schwefelsäure nicht mehr angegriffen wird, durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali oder Natron oxydiren und in Silbervitriol verwandeln, welcher durch Auswaschen mit Wasser vom Golde getrennt werden kann. Das Natronsalz eignet sich wegen seiner Billigkeit, kleinerem Aequivalentgewicht und leichteren Löslichkeit im Wasser mehr hierzu als das Kalisalz. Das Verfahren, wie es jetzt in sehr vielen Scheideanstalten zur Ausführung gelangt, ist folgendes. Man mengt das trockne, pulvrige Scheidegut mit $^1/_4$ seines Gewichts calcinirten Glaubersalz, fügt zu dem Gemenge in einem kleinen gusseisernen Kessel portionenweise auf 10 Th. Salz 6—$6^1/_2$ Th. englische Schwefelsäure und erhitzt den Kessel nach dem Zugiessen der ersten Säureportion so stark, dass die Masse in Fluss kommt. Entweichen keine sauren Dämpfe mehr und wird die mit dem Spatel öfters umgerührte Masse wieder trocken, indem sich das saure Salz durch Oxydation des Silbers, Bildung von schwefelsaurem Silberoxyd, sowie durch Verdampfung von Schwefelsäure wieder fast vollständig in neutrales verwandelt hat, so giesst man wieder so viel Schwefelsäure zu, als das erste Mal, setzt aber das Schmelzen jetzt nur kürzere Zeit fort, so dass die Hälfte saures Salz noch übrig bleibt, kocht endlich die Masse mit einer grossen Quantität Schwefelsäure, um Natron- und Silbersalz zu lösen, giesst das Flüssige ab und wäscht das Gold gut mit Wasser aus. Bei Letzterem befindet sich, wie ebenfalls Pettenkofer zuerst gefunden hat, häufig eine sehr geringe

Menge Platin, welche durch ein- bis zweimaliges Umschmelzen mit $^1/_{16}$ Salpeter entfernt wird*).

Um vollkommen reines Gold zu erhalten, lösst man auch wohl das nach mehrmaligem Kochen mit Schwefelsäure zurückgebliebene Gold in Königswasser und fällt dasselbe, nachdem das Chlorsilber abfiltrirt worden, durch Eisenvitriollösung.

Die bei der Scheidung mit Schwefelsäure nach dem Ausfällen des Silbers durch Kupfer entstandene, viel freie Säure enthaltende Lauge wird entweder mit Kupferoxyd, welches man sich durch Glühen von Kupfer darstellt, gesättigt und dann auf Vitriol versotten oder direkt auf Vitriol verarbeitet. Im letzteren Falle bleibt eine sehr saure Mutterlauge, die man zuerst in einer Bleipfanne bis 58° Beaumé eindampft und dann in einem Platinapparat oder gusseisernen Kessel bis auf 66° concentrirt und wieder zum Lösen von Silber verwendet.

Anwendung des Goldes. Der grösste Theil des ausgebrachten Goldes wird zu Goldmünzen verarbeitet, zu welchem Behufe man es wegen seiner Weichheit mit Silber oder Kupfer legirt, dasselbe findet auch bei Herstellung der Goldarbeiten statt. Der Gehalt an Gold in diesen Legirungen wird in Karat und Grän oder Tausendtheilen ausgedrückt. Eine Mark hat 24 Karat, 1 Karat 12 Grän, 24karätiges Gold ist daher Feingold, 18karätiges enthält auf 18 Th. Gold, 6 Th. fremde Metalle. Die Legirungen des Goldes mit dem Kupfer haben eine hochgelbe bis rothe Farbe (rothe Karatirung), die Legirungen mit Silber sind blassgelb, grünlichgelb bis weiss (weisse Karatirung). Die Legirung mit beiden Metallen heisst gemischte Karatirung. Die gewöhnlichen Goldarbeiten bestehen meist aus 14karätigem, ordinärere aus 6—8karätigem Golde. Der Gehalt der meisten Goldmünzen schwankt zwischen 21,5 Karat und 23,5 Karat. Vielfach wird das Gold auch zum Vergolden verwendet und zwar namentlich von Silber, Bronce, Messing, auch Stahl und Eisen, plattirt wird nur Kupfer damit. Die Vergoldung erfolgt entweder im Feuer oder durch Anreiben, oder auf galvanischem Wege. Auch in der Medicin findet das Gold, obwohl in sehr untergeordnetem Grade, An-

*) Ueber die weitere Zugutemachung der hierbei erhaltenen Schlacken s. Bergwerksfreund Bd. XIII. S. 177.

wendung und zwar als Chlorid mit Chlornatrium zu einem Doppelsalz verbunden.

Platin.

Eigenschaften. Das Platin besitzt im gehämmerten oder gewalzten Zustande eine beinahe silberweisse Farbe und das spec. Gewicht von 21,3. In der Hitze der gewöhnlichen Schmelzöfen ist dasselbe unschmelzbar, lässt sich aber in starker Weissgluth schweissen. Vor dem Knallgasgebläse oder der durch Sauerstoff angefachten Spiritus- oder Leuchtgasflamme schmilzt es, es hat dann das spec. Gew. 21,15. Bei sehr hoher Temperatur zwischen Kohlen erhitzt, schmilzt es in Folge der Aufnahme von etwas Kohlenstoff und Silicium; nach dem Erkalten ist das Metall spröde. Nach Deville und Debray verflüchtigt sich das Platin, wenn es längere Zeit weit über seinen Schmelzpunkt erhitzt wird, ebenso zeigen nach Denselben grössere Massen nach langem Schmelzen bei raschem Abkühlen die Erscheinung des Spratzens. An der Luft hält es sich völlig unverändert und wird durch keine Säure aufgelöst, Königswasser lösst es aber auf, indem Platinchlorid entsteht. Im feinzertheilten Zustande zeigt es die merkwürdige Eigenschaft, an seiner Oberfläche die Vereinigung des Wasserstoffs und Sauerstoffs zu veranlassen.

Von den Platinerzen und dem Probiren derselben.

Erze. Das Platin wird nur im gediegenem Zustande und zwar in Verbindung mit Palladium, Rhodium, Osmium, Ruthenium, Eisen und Kupfer in Seifenlagern angetroffen, in denen es in Form von Körnern, feinen Blättchen oder Sand, stets im Gemenge mit Gold, Osmium-Iridium, Titan-, Chrom-, Magneteisenstein, Serpentin, Quarz etc. zusammen vorkommt, so namentlich am Ural, Altai, in Brasilien, Columbien, Nord-Carolina, auf Haiti und Borneo. Auch ist dasselbe, obwohl in sehr geringer Menge, in den Alpen der Dauphiné und Savoyen's in verschiedenen Mineralien und Gebirgsarten aufgefunden worden.

Probirverfahren. Die Untersuchung eines Platinerzes (Sandes) kann auf nassem und trocknem Wege geschehen. Bei Anwendung des nassen Weges wird das Erz mit Königswasser längere Zeit bis zur vollständigen Zersetzung digerirt; die Lösung kann auf zweierlei Weise behandelt werden. Nach der einen Methode versetzt man dieselbe bei Abschluss des Sonnenlichts mit Kalkbrei bis sie alkalisch reagirt, das Platin bleibt dabei in Lösung; letztere wird nach dem Abfiltriren angesäuert, eingedampft und mit Salmiaklösung versetzt, bis kein Platinchlorid-Chlorammonium sich mehr abscheidet, zuletzt fügt man noch etwas Weingeist hinzu, um die Fällung zu vervollständigen. Der Platinsalmiak wird getrocknet, geglüht und das Platin gewogen. Nach einer andern Methode giebt man zu der sauern, etwas eingedampften Lösung des Erzes Salmiak, das abgeschiedene Platinsalz wird ausgesüsst, getrocknet, geglüht und gewogen. Beim Erkalten des bis auf etwa $^1/_{12}$ eingedampften Filtrats setzt sich Iridiumsalmiak ab. Die übrig bleibende Flüssigkeit lässt nach dem Abdampfen zur Trockniss etwas unreinen Platinsalmiak, welcher geglüht wird; das hierbei erhaltene unreine Platin wird nochmals gelöst, mit Salmiak gefällt und dem Gewichte des bereits gefundenen Platins hinzugerechnet.

Bei der Bestimmung des Platingehaltes auf trocknem Wege, welche Methode von Deville und Debray herrührt*), die sich mit der Darstellung dieses Metalls aus seinen Erzen im Wege der Schmelzung beschäftigt haben, wird zuerst das Gold aus dem Erze durch Quecksilber gezogen, der beigemengte Sand aber durch Zusammenschmelzen von 2 Grm. Erz mit 7 — 10 Grm. genau gewogenen Silbers und 10 Grm. Borax mit etwas Holzkohle abgeschieden und aus der Differenz bestimmt. 50 Grm. Erz werden dann mit 75 Grm. Blei, 50 Grm. reinen Bleiglanz und 10 — 15 Grm. Borax in einem Thontiegel bei Silberschmelzhitze so lange geschmolzen, bis beim Umrühren mit einem Pfeifenrohre keine Platinkörner mehr bemerkbar sind. Man trägt hierauf bei gesteigerter Temperatur nach und nach 50 Grm. Bleiglätte ein, wodurch

*) Ann. de chim. et de phys. t. 56. p. 385. Dingl. Journ. Bd. 154. S. 130. Polyt. Centralbl. 1860. S. 960. Berg- u. h. Ztg. 1860. S. 256.

die durch das Schwefelblei entstandenen Schwefelverbindungen von Kupfer und Eisen zersetzt und die gebildeten Oxyde verschlackt werden, lässt erkalten, reinigt und wiegt den Regulus, sägt das untere Zehntel desselben, welches alles Osmium Iridium enthält, ab und wiegt das Abgesägte. Der obere Theil wird zerkleint, die Sägespähne darunter gemengt, in einem davon genommenen Theile das Platin durch die unten beschriebene Kupellation bestimmt und hieraus der Gehalt des ganzen Königs und so des Erzes berechnet*). Die Kupellation kann auf zweierlei Weise ausgeführt werden, entweder man treibt den abgewogenen Theil der Legirung von Blei und Platin auf einer gewöhnlichen Kupelle ab und reinigt das Zurückbleibende, noch 6—7 Proc. Blei haltende, schwammförmige Platin in einem kleinen Kalkbehälter mit der Knallgasflamme**) oder man versetzt die Legirung mit dem 5 bis 6fachen Silber, treibt nöthigenfalls bei noch mehr Bleizusatz ab und erhält den Platingehalt als Mehrgewicht des Silbers. In dem Platin sind noch Iridium und Rhodium (auch Palladium, wenn man das Verfahren mit Silber wählt), ihre Menge beträgt ziemlich constant 4 Proc., welche Zahl von den erhaltenen Procenten noch abgezogen werden muss. Der Platingehalt soll durch diese Methode ebenso genau erhalten werden, als durch umständliche analytische Methoden***). Bei Bestimmung des Platingehaltes von Legirungen desselben mit Gold, wird das Platin durch Zusatz von Silber und Lösen in Salpetersäure entfernt, die Legirung mit Silber wird durch Schwefelsäure geschieden, die Legirung mit Gold und Silber wird

*) Bei diesem Verfahren wird das Osmium Iridium im abgesägten Theile als Platin mit bestimmt, man kann diesen Fehler jedoch vermeiden, wenn man aus dem abgesägten Theil durch verdünnte Salpetersäure das Blei auflöst, das rückständige Osmium Iridium und Platin wiegt, mit Königswasser digerirt und das zurückbleibende Osmium Iridium wieder wiegt. Das gefundene Platin wird zu dem im oberen Theile erhaltenen hinzugerechnet.

**) Man kann sich hierzu auch eines Gemenges von Sauerstoff und Leuchtgas bedienen.

***) Auch für die Bestimmung des Platingehaltes in den bei der Darstellung dieses Metalls erhaltenen Rückständen haben die Genannten a. a. O. ein Probirverfahren angegeben. Die Schmelzung erfolgt hier unter Anwendung von Blei und Glätte, in dem erhaltenen König werden mittelst des nassen Weges die Metalle getrennt.

doppelt eingewogen, nach Zusatz von Silber einmal mit Schwefelsäure und das andere Mal mit Salpetersäure digerirt, wobei sich im ersteren Falle der Silbergehalt, im letzteren der Goldgehalt ergiebt, die Differenz ist Platin.

Gewinnung des Platins.

In ähnlicher Weise wie bei dem Probiren der Platinerze erfolgt auch die Darstellung dieses Metalls im Grossen. Bei Anwendung des nassen Wegs wird das gewaschene Erz mit der 10—15fachen Menge Salpetersalzsäure digerirt und die abgegossene klare Flüssigkeit mit Salmiaklösung versetzt. Der Niederschlag besteht aus reinem Platinchlorid-Chlorammonium, sobald die Lösung Salzsäure im Ueberschuss enthält, welche die Fällung kleiner Mengen der entsprechenden Iridium-Verbindung verhindert. Der getrocknete Platinsalmiak wird geglüht, das schwammige Platin in einer eisernen Presse comprimirt und geschweisst. Das Aussüsswasser vom Platinchlorid-Chlorammonium wird eingedampft und mit dem ungelösten Rückstande des Platinerzes abermals derselben Behandlung unterworfen, aus dem vom Platin befreiten Residuum können Osmium, Iridium, Rhodium und Ruthenium gewonnen werden.

Deville und Debray haben in ihrer oben citirten, sowie in einer spätern Abhandlung*) das Verfahren bei Anwendung des trocknen Wegs speciell beschrieben. Die eine Methode ähnelt dem bereits mitgetheilten Probirverfahren und beruht ebenfalls darauf, dass das Blei sich mit dem Platin leicht legirt, Osmium-Iridium aber nicht angreift, Eisen (durch das zugesetzte Schwefelblei) in Schwefeleisen verwandelt und dieses verschlackt werden kann.

Das Erz wird in Tiegeln mit 1 Th. Bleiglanz und $^1/_2$ Th. Blei bis zur vollständigen Zersetzung geschmolzen, hierauf Luft zugeführt, bis der Schwefel als schweflige Säure verflüchtigt ist, dann aber etwas Braunstein und Glas zugegeben, wodurch sich eine leichtflüssige Schlacke bildet und eine vollständige Absonderung der Legirung des Bleies mit den

*) Ann. de chim. et de phys. t. 61. p. 5. Polyt. Centralbl. 1861. S. 1263.

nutzbaren Metallen des Erzes stattfindet*). Das platinhaltige Blei wird in Stücke zerschlagen und cupellirt, die rückständige, erstarrende, noch bleihaltige Masse aber im Kalkofen geschmolzen und gefeint. Nach dem Cupelliren findet sich oft auf der Oberfläche der porösen Masse ein schwarzes, krystallisches Pulver, welches fast alles Rhodium und Iridium im oxydirten Zustande mit Bleioxyd verbunden enthält und leicht abgetrennt werden kann, so dass man auf diese Weise zuweilen fast reines Platin erhält. Bei der Verarbeitung sehr grosser Quantitäten Erz schlagen die Verfasser zu den beschriebenen Manipulationen die Anwendung kleiner Flammöfen vor.

Der Kalkofen zum Feinen des Platins besteht für kleine Schmelzungen aus zwei Stücken gebrannten Kalk, von denen das obere als Deckel dient und auf der unteren Seite nur schwach ausgehöhlt ist, das untere dagegen zur Aufnahme des Platins eine grössere Höhlung hat. Zwischen beiden Kalkstücken befindet sich zur Seite eine Oeffnung, welche als Ausguss für die geschmolzene Metallmasse dient und auch den Abzug der Gase vermittelt. Durch eine Oeffnung im Deckel führt man die Spitze eines Knallgasgebläses, dessen Gaszuleitungsröhren ziemlich weit sein müssen, ein (um 12—15 Kilogr. Platin zu schmelzen ist bei Anwendung von Leuchtgas für dessen Röhre ein Querschnitt von mindestens 1 Quadratcentim. und für die Platinöffnung, durch welche der Sauerstoff austritt, 2 Millimeter Weite nöthig). Nachdem der Ofen in starke Hitze gebracht, wird das Platin in Blechform durch die erwähnte, seitwärts zwischen den beiden Kalkstücken befindliche Oeffnung eingetragen. Das Platin schmilzt sehr bald ein, zeigt sich auf der Oberfläche keine Schlacke mehr, so ist dasselbe fein und kann in Formen von Kalk, von Gasretortenkokes oder dickem, mit Graphit gut ausgestrichenen Gusseisen gegossen werden, nachdem man den Deckel des Behälters entfernt hat. Zum Giessen grösserer Mengen Platin hat man einen aus mehreren Kalkstücken bestehenden Ofen mit einer besondern Vorrichtung zum Halten desselben nöthig.

*) Den untern Theil der erkalteten Metallmasse entfernt man und setzt ihn beim nächsten Schmelzen wieder zu, bis er sehr reich an Osmium Iridium ist, man erhitzt ihn dann auf einem geneigten Heerde, wobei das platinhaltige Blei abfliesst, während Osmium Iridium zurückbleibt.

Das auf diese Weise unmittelbar aus Erzen dargestellte Platin kann Iridium und Rhodium enthalten, da indess diese Metalle dem Platin grössere Härte und mehr Widerstandskraft gegen chemische Agentien verleihen, so erweisen sie sich in den meisten Fällen eher vortheilhaft. Man kann deshalb auch gleich eine solche Legirung durch einfaches Schmelzen des Erzes im Kalkofen unter Zusatz von 2—5 Proc. Kalk darstellen, da alle anderen Substanzen bei der hohen Temperatur entweder verflüchtigt werden (Gold, Palladium, Osmium) oder sich verschlacken (Kupfer, Eisen, Thonerde etc.) Das Umschmelzen des erhaltenen Metalls muss, um Osmium und Kupfer vollständig zu entfernen, nochmals wiederholt werden.

Zur Darstellung von ganz reinem Platin behandeln die Verf. das Erz mit Königswasser, zersetzen die Chloride durch Hitze und trennen das reducirte Platin von dem nicht reducirten Oxyd durch Schlämmen. Das Platin, dem man noch vorher durch Digeriren mit Salpetersäure etwas Palladium entziehen kann, ist nach dem Schmelzen im Kalkofen vollkommen rein. Die abgeschlämmten Oxyde werden mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, dadurch Eisen, Kupfer und etwas Palladium gelöst und durch Waschen entfernt, das rückständige Gemenge von Iridium- und Rhodiumoxyd im Kohlentiegel reducirt und zu Legirungen verwendet.

Auch altes Platin kann durch Umschmelzen im Kalkofen gereinigt werden, da die Substanzen, welche dasselbe leicht angreifen und mit denen es beim Gebrauche am leichtesten verunreinigt wird, wie z. B. Schwefel, Phosphor, Arsen, Silicium sich vollständig dadurch entfernen lassen.

Ein Uebelstand, mit welchen man bei der weitern Verarbeitung des nach den eben beschriebenen Methoden geschmolzenen und gegossenen Platins bis jetzt noch zu kämpfen hat, ist die häufig eintretende blasige Beschaffenheit des Metalls.

Die Verf. haben in ihren Abhandlungen auch Verfahrungsarten zur Abscheidung und Darstellung des Osmiums, Rutheniums, Rhodiums und Iridiums in reinem Zustande angegeben.

Anwendung des Platins. Der Widerstand des Platins gegen die Einwirkung der Säuren, verbunden mit Strengflüssigkeit, macht dieses Metall ganz unschätzbar für chemische Versuche und für mancherlei Anwendungen in der Technik.

Man benutzt es besonders zu Tiegeln, Schalen, Löffeln, Zangen, Blech, Draht etc. Legirungen des Platins mit Ausnahme derjenigen mit Rhodium und Iridium finden nur selten Anwendung, wenige Procente, von dem genannten Metalle im Platin machen wie schon erwähnt, dasselbe härter und wiederstandsfähiger gegen den Angriff chemischer Agentien. Deville und Debray ziehen zu diesem Behufe Legirungen mit 10—15 Proc. Iridium ganz besonders vor. Eine Legirung mit circa 23 Proc. und 1,7 Proc. Rhodium lässt sich noch sehr gut bearbeiten und wird selbst von Königswasser sehr schwer angegriffen, eine Legirung mit 30 Proc. Rhodium aber ist durch Königswasser unangreifbar.

Quecksilber.

Eigenschaften. Das Quecksilber gehört zu den seltener vorkommenden Metallen, ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und wird erst bei 40° C. starr. Sein spec. Gewicht ist nach Regnault bei 0° C. 13,5959. Bei ohngefähr 360° siedet es und bildet einen farblosen Dampf. Das Quecksilber des Handels ist niemals völlig rein, sondern enthält stets grössere oder geringere Mengen anderer Metalle, so namentlich Blei, Zinn, Zink, Wismuth, Kupfer Silber und ausserdem gewöhnlich Staub und andere Unreinigkeiten beigemengt. Reines Quecksilber hält sich beim Schütteln an der Luft längere Zeit blank, unreines überzieht sich bald mit einer grauen Haut. Staub und andere Einmengungen lassen sich durch Filtriren entfernen, die aufgelösten fremden Metalle durch vorsichtige Destillation oder Digeriren des Quecksilbers mit engl. Schwefelsäure, sehr verdünnter Salpetersäure, salpetersaurem Quecksilberoxydul, Quecksilberchlorid oder Eisenchlorid. Völlig reines Quecksilber erhält man durch Destillation von gleichen Theilen Zinnober und gebrannten Kalk oder Eisenfeilspähnen, wobei Kalkschwefelleber oder Schwefeleisen in der Retorte zurückbleiben.

Von den Quecksilbererzen und dem Probiren derselben.

Erze. Das Quecksilber kommt in der Natur metallisch im gediegenen Quecksilber, sowie mit Silber im Amalgam vor,

ausserdem findet es sich in Verbindung mit Schwefel, Selen, Chlor und Jod. Für den Hüttenmann hat ausser dem gediegenen Quecksilber besonders die Verbindung mit Schwefel, Hg, Interesse, indem aus derselben der bei Weitem grösste Theil des in den Handel kommenden Quecksilbers dargestellt wird. Das Schwefelquecksilber findet sich in reinem Zustande als Zinnober mit 86,2 Proc. Metall und kommt verbunden mit andern Schwefelmetallen im quecksilberhaltigen Fahlerz (S. 145) vor, in welchem 0,5 Proc. bis circa 17 Proc. Quecksilber enthalten sind. Zinnober kommt zuweilen derb, häufiger aber eingesprengt oder als Anflug auf Lagern im Grauwackengebirge und im Sandstein des Uebergangsgebirges, ferner im jüngeren Uebergangskalk und im Gebirge des Todtliegenden, begleitet von Kalkspath, Quarz etc. vor. Häufig ist der Zinnober innig mit der Bergart gemengt, so im Lebererz, einem bituminösen Mergel, im Korallenerz, Ziegelerz etc.

Probirverfahren. Die Bestimmung des Quecksilbergehaltes eines Erzes geschieht für hüttenmännische Zwecke am besten auf trocknem Wege. Diese trockne Probe gründet sich darauf, dass man das entweder schon freie oder aus seiner Verbindung durch gewisse Zuschläge sich abscheidende Quecksilber in einer Retorte abdestillirt, condensirt und auffängt. Die mit übergehenden Verunreinigungen sind so gering, dass sie hierbei vernachlässigt werden können.

Reichere Zinnobererze werden in Quantitäten von $^1/_4$ bis 3 Pfd. mit der Hälfte bis gleichen Theilen schwarzen Fluss oder Kalk oder 25—50 Proc. Eisenfeile in einer thönernen oder gusseisernen Retorte anhaltend erhitzt. Der Retortenhals mündet in eine z. Th. mit Wasser gefüllte Vorlage, geht jedoch nicht bis ins Wasser hinein, ist aber zur vollständigen Abkühlung mit einem feucht zu haltenden Linnen- oder Papierstreifen umwickelt. Nach beendigter Destillation wird das dem Quecksilber anhaftende Wasser durch Löschpapier oder gebrannten pulverförmigen Kalk entfernt und das Metall in einem tarirten Gläschen gewogen. Bei Erzen mit weniger als 5 Proc. Quecksilbergehalt wird diese Probe höchst ungenau. Berthier hat deshalb vorgeschlagen, bei solchen armen Erzen grössere Quantitäten derselben mit Königswasser zu digeriren,

das Filtrat einzudampfen und die trockne, Quecksilberchlorid haltende Masse mit dem dreifachen Gewicht schwarzen Fluss sehr innig zu vermengen und in einer Glasretorte bei nicht zu hoher Temperatur zu erhitzen. Erze, welche das Quecksilber im gediegenen Zustande enthalten, werden auf dieselbe Weise, jedoch ohne Zuschläge erhitzt.

Gewinnungsmethoden des Quecksilbers.

Als eigentliches Quecksilbererz ist für den Hüttenmann, wie schon erwähnt, nur der Zinnober von Wichtigkeit, da das gediegene Quecksilber immer nur zufällig Gegenstand der Verarbeitung der Quecksilbererze ist. Die Abscheidung des Schwefels aus dem Zinnober erfolgt entweder durch Röstung, wobei der Schwefel als schweflige Säure entweicht, das Quecksilber aber sich in Dämpfen verflüchtigt, welche leicht condensirt werden können oder durch Anwendung von Zuschlägen, wie Kalk, Eisenhammerschlag etc. An manchen Orten enthalten schon die Erze den Kalk als Bergart beigemengt.

1) Gewinnung durch Röstung der Erze.

Röstung in Stadeln. Zu Altwasser*) in Ungarn verschmilzt man quecksilberhaltige Fahlerze und röstet sie vorher in Stadeln, wobei man Quecksilber gewinnt. In den Mauern der Stadeln, 6—8 Zoll von der Sohle entfernt, befinden sich Züge zum Eintritt der atmosphärischen Luft, die Stadeln sind 7 Klftr. lang, 20 Fuss breit, $4\frac{1}{2}$ Fuss hoch und fassen 2000 Ctr. Erz. Letzteres wird nach Qualität und Grösse der Stücke auf folgende Weise geschichtet. Die Sohle der Stadel bestürzt man bis zum Niveau der Luftlöcher mit den kleinsten Erzstücken, darauf kommen die von den schon gebrannten, aber noch quecksilberhaltigen Erzen durchgerätterten Abfälle zu liegen. Ueber beide Schichten wird das aus Holz und Kohle bestehende Brennmaterial gelagert; auf letzteres wird das bei der früheren Campagne als Decke gebrauchte Erz, welches vom Feuer wenig angegriffen wurde, in einer Schicht von 3 bis 5 Zoll gestürzt. Auf diese kommen bereits gebrannte Queck-

*) Oesterr. Zeitschr. 1853. Nr. 4 und 5. Berg- u. h. Zeitung 1853. S. 708.

silberschlieche in Form eines 2 Fuss breiten und 6 Zoll dicken Streifens längs der Mauer, so wie auch in die Mitte ärmere Erze gegeben werden. Der ganze Haufen wird endlich mit mittleren, dann mit den besten Erzen so bestürzt, dass das Ganze ein muldenförmiges Ansehen erhält und hierauf zur Feuerung geschritten. Das Schwefelquecksilber verwandelt sich in schweflige Säure und Quecksilberdampf, welcher sich in den obern kältern Schichten des Haufens verdichtet. Die oberen Lagen des Haufens, welche stellenweise zu warm werden, sucht man durch Aufstürzen neuer Erze stets kühl zu erhalten. Nach 3 Wochen hat sich an der obersten Erzschicht das Quecksilber schon in bedeutender Menge abgesetzt und die Campagne ist zu Ende. Diese Schichten werden vorsichtig abgehoben, in Durchschläge gegeben und das mit dem Schliech durchgehende Quecksilber in einem mit Wasser gefüllten Bottich abgewaschen. Der Schliech wird in kleinen Partien aus der Bütte genommen, mit Wasser in eignen Gefässen über einem andern Bottich gebeutelt, wodurch sich das Quecksilber mehr vereinigt und abgegossen werden kann. Die vollständig gerösteten Erze werden auf Rohstein verschmolzen, diejenigen aber, welche noch Quecksilber enthalten, einer zweiten Röstung unterworfen.

Röstung in Schacht- und Flammöfen. Zu Idria*) in Krain werden die dort vorkommenden Quecksilbererze in Schacht- und Flammöfen zu Gute gemacht. Das Erz gelangt in Form von Stufferz, Erzklein und Schliech zur Verhüttung. Die ältere Art der Schachtöfen (Leopoldi-Oefen) hat folgende Construction. Der Ofenschacht ist durch zwei rostartig durchbrochene Gewölbe in drei Abtheilungen getheilt, die unterste dient zur Verbrennung des Holzes, die mittlere zur Aufnahme der grössten und ärmsten Erzstücke, welche durch Seitenöffnungen eingebracht auf das gitterartige Gewölbe ebenfalls gewölbartig aufgesetzt werden, in die oberste Abtheilung kommen in über einander gestellten thönernen Schaalen (Casetten) Erzklein, Schliech und Ofengekrätz. Aus dieser Abtheilung, welche mit einem Gewölbe geschlossen ist, führen

*) Ann. de min. sér. 5, tom. V. p. 7, übersetzt in Berg- u. h. Zeitg. 1854. S. 357.

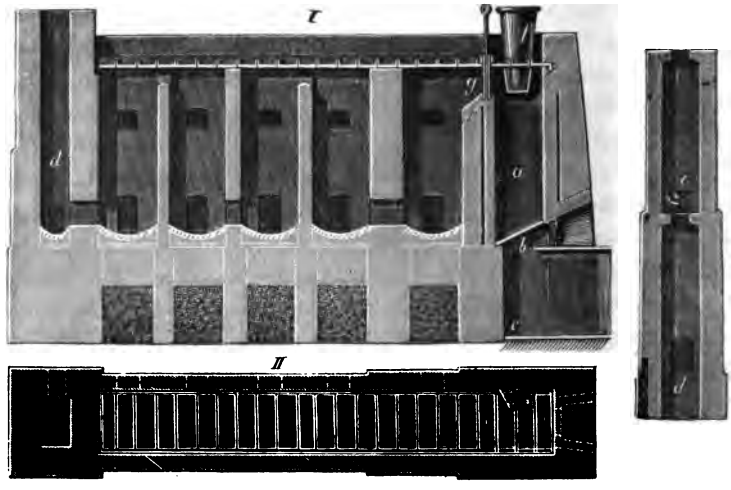
unmittelbar unter letzteren Oeffnungen in die daneben liegenden gemauerten Condensationskammern von ganz ähnlicher Einrichtung wie bei dem in Fig. 35 abgebildeten Ofen, nur ohne die dort angewendete Abkühlung durch Wasser. Nach dem Füllen des Ofens werden alle Oeffnungen gut verschlossen, hierauf aber mittelst Holzfeuer die Temperatur bis zur Rothgluth gesteigert. Man verschliesst dann auch die zur Feuerung und zum Aschenfall führende Thür und überlässt den Ofen sich selbst. Der Prozess dauert im Ganzen 7 Tage, einen Tag zum Einsetzen und Anfeuern, drei Tage zur Destillation des Quecksilbers und weitere drei Tage zur Abkühlung und Entleeruug. In den Verdichtungskammern setzt sich ausser Quecksilber eine eigenthümliche schwarze Masse ab, welche sich theils an den Wänden, theils auf der Sohle findet und Stupp (vom slavischen stupa, Staub) genannt wird. Sie besteht aus einem Gemenge von metall. Quecksilber, Schwefelquecksilber, Kohlen- und Aschentheilen, Idrialin (eine Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff) und geringen Mengen von Schwefeleisen und Selen. Diese Masse wird auf eine schiefgestellte hölzerne Tafel gebracht und mit hölzernen Krücken so lange hin und her bewegt, bis keine Quecksilberkügelchen mehr herausrollen. Der Rückstand kommt auf die Schüsseln in den Ofen zurück.

Der mittlere Metallgehalt der in den Leopoldi-Oefen destillirten Erze beträgt 3,26 Proc., wovon man 2,36 Proc. gewinnt.

Ausser diesen eben erwähnten Schachtöfen bedient man sich in Idria noch eines sogenannten Hähner'schen Ofens, welcher eine ununterbrochene Destillation gestattet und in Fig. 35 I. und II. abgebildet ist. Der Ofen hat einen kreisrunden Schacht *a* von 18 Fuss Höhe und 3 Fuss 8 Zoll Durchmesser mit Aufgebetrichter *f*. Der geneigt liegende Rost *b* besteht aus beweglichen Eisenstäben, um durch theilweises Wegziehen derselben das durchgebrannte Erz in einen auf der Schienenbahn *c* beweglichen Wagen entleeren zu können. Es werden abwechselnd Erz- und Kohlengichten aufgegeben. Die Verdichtungsräume bestehen aus 6 gemauerten Kammern, von denen 5 mit einer gusseisernen Decke versehen sind, auf welcher während des Betriebes beständig kaltes Wasser fliesst,

in der sechsten Kammer aber, über welcher sich die Esse befindet und zwar in den Abtheilungen *d* und *e* über einander

Fig. 35 I. und II.

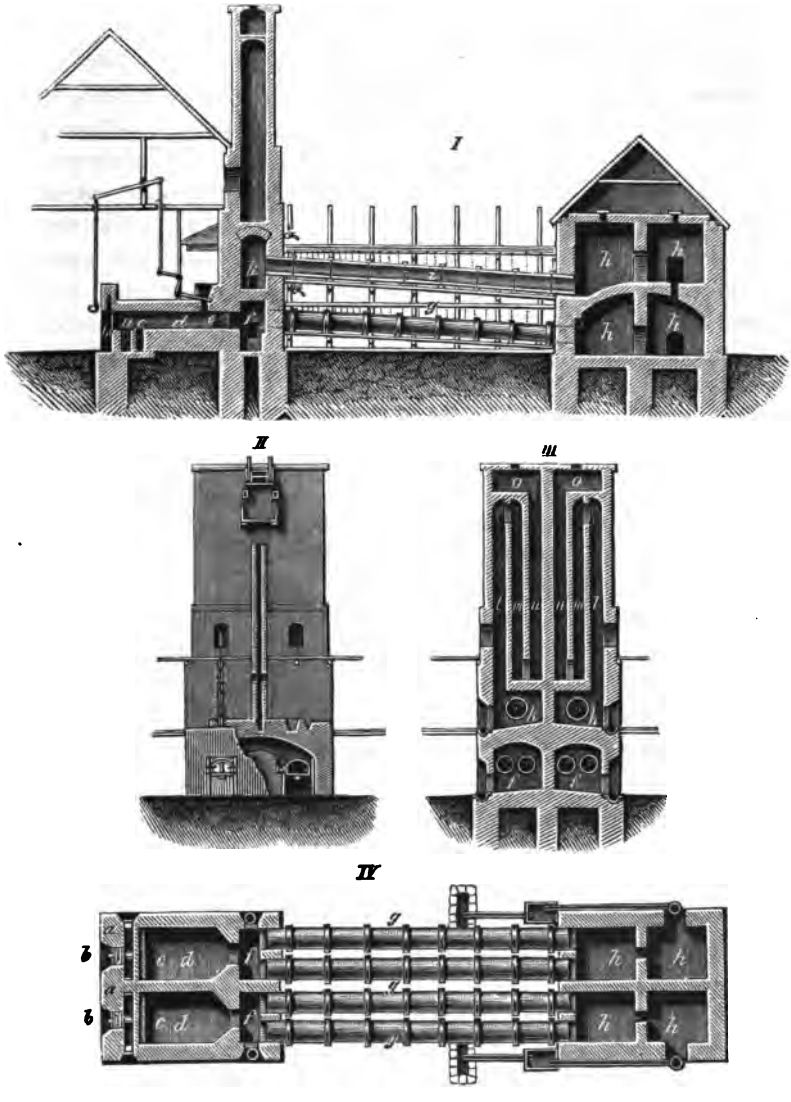


abwechselnd liegende Tropfböden angebracht sind, auf welche ebenfalls kaltes Wasser geleitet wird. Jede der ersten fünf Kammern ist 18 Fuss hoch und mit 2 Oeffnungen versehen, die eine am untern, die andere am obern Theile, durch welche Gase und Dämpfe hindurchströmen. Die Produkte bei diesem Ofen sind ebenfalls Quecksilber und Stupp, letzterer wird theils auf mechanischem Wege, theils durch Destillation in Retorten zu Gute gemacht. Der Gehalt der im Hähner'schen Ofen zu Gute gemachten Erze beträgt 3,11 Proc., wovon man 1,9 Proc. gewinnt.

Zur Aufarbeitung des Erzkleins bedient man sich in Idria der Alberti'schen Flammöfen, deren Construction, sowie Condensationsvorrichtung aus Fig. 36 I. bis IV. zu ersehen ist. Zwei dieser Flammöfen sind stets an einander gebaut. Mit Hülfe eines Trichters gelangt das Erz (45 Ctr.) durch die Oeffnung *e* (I.) auf die Ofensohle *d*, die Arbeitsöffnung befindet sich bei *b*, der Rost bei *a*. Bei Beginn der Campagne wird die ganze Post eingebracht und ausgebreitet, ist nach einiger Zeit das Erz auf der ersten Hälfte des Heerdes zum Glühen gekommen, so wird dasselbe gewendet, wieder gefeuert, endlich aber das auf dem ersten Drittheile des Heerdes liegende

Erz in die zwischen Heerd und Feuerraum befindliche Vertiefung c, die Brandgasse, gezogen. Das auf dem zweiten

Fig. 36 I. bis IV.



Drittheile des Heerdes liegende Erz kommt jetzt auf das eben leer gewordene erste Drittheil, das auf dem letzten Drittheile

befindliche Erz auf das zweite, wo hingegen das leer gewordene letzte Drittheil von Neuem mit 15 Ctr. Erz besetzt wird etc. Jede Abtheilung bleibt circa 3 Stunden im Ofen, Schlieche lässt man etwas länger darin. Der Betrieb erfolgt auf diese Weise $^1/_2$ Jahr lang ununterbrochen fort, wo dann das Reinigen der Condensationsvorrichtungen erfolgt. Letztere haben folgende Einrichtung: die Quecksilberdämpfe etc. treten zunächst in eine Vorkammer *f*, hierauf in zwei neben einander laufende, 3 Fuss im Durchmesser weite und 42 Fuss lange, aus mehreren Stücken zusammengesetzte eiserne Röhren *g g*, welche durch Wasser auf die Weise abgekühlt werden, dass aus hölzernen Gerinnen, in welche spitze Pflöcke eingesteckt sind die nicht vollkommen schliessen, fortwährend Wasser träufelt. Aus diesen Röhren treten die Gase und Dämpfe in die Kammern *h*, von wo sie sich dann wieder in eine gusseiserne Röhre *i* von derselben Dimension wie die untere, begeben, die ebenfalls durch Wasser gekühlt wird. Aus dieser Röhre treten sie in einen auf die Vorkammer aufgemauerten Kamin *k*, welcher nach oben durch Ziegelwände in die Räume *l*, *m*, *n*, getheilt ist, so dass sie hinauf, herunter und abermals hinauf zu steigen gezwungen sind, ehe sie durch *o* in die Atmosphäre übergehen können. Die Produkte sind Quecksilber und ebenfalls Stupp, welcher in eisernen Retorten der Destillation unterworfen wird.

Der mittlere Gehalt der in den Alberti'schen Oefen zu Gute gemachten Erze beträgt 1,55 Proc. Quecksilber, wovon man 1,10 Proc. gewinnt. —

Zu Almaden*) in Spanien finden sich im Thonschiefer zinnoberhaltige Schichten eines feinkörnigen Sandsteins gelagert, welche Gegenstand einer sehr bedeutenden Quecksilbergewinnung sind. An den häufigsten Stellen tritt der Zinnober nur als mehr oder weniger vorwaltendes Pigment des Sandsteins auf, oft aber in solchen Mengen, dass die ganze Masse derber Zinnober ist.

Je nach dem Gehalte des Erzes unterscheidet man verschiedene Sorten, die erste der beinahe reine Zinnober, giebt im Durchschnitt bei der Verhüttung 15—20 Proc. Quecksilber, eine zweite und dritte 4,5 bis 6 Proc. resp. 0,25 bis

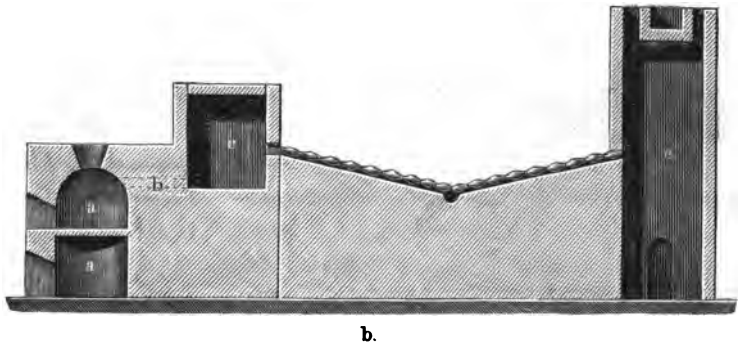
*) Berg- und hüttenm. Zeitung 1861. Nr. 45.

0,75 Proc., endlich das Grubenklein mit $1^1/_2$ bis 2 Proc. ausbringbarem Metallgehalt, wobei indess zu berücksichtigen ist, dass nur $^1/_4$ bis $^1/_3$ des Quecksilbers condensirt werden.

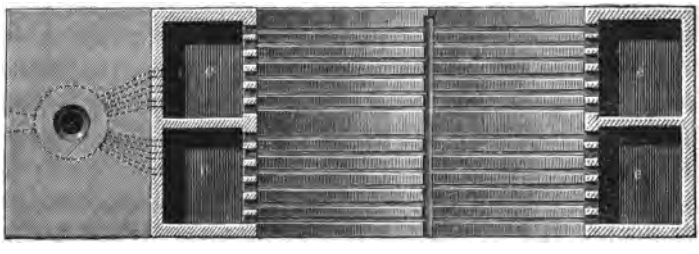
Zur Destillation der Erze hat man zwei Arten von Oefen, die ältern Bustamente-Oefen, sowie die oben beschriebenen Schacht-Oefen von Idria. Der ältere Ofen, dessen ohngefähre Einrichtung in Fig. 37 im Durchschnitt (a) und Grundriss (b)

Fig. 37 a und b.

a.



b.



abgebildet ist, besteht aus einem etwa 6 Fuss weiten und 25 bis 30 Fuss hohen cylindrischen Schacht *a*, welcher oben durch ein Kuppelgewölbe bis auf eine kleine Eintragöffnung geschlossen ist und ungefähr in der Mitte seiner Höhe durch einen aus Ziegeln construirten gitterartigen Rost in zwei Theile, den Erz- und Feuerungsraum, getheilt wird. Dicht unter der Kuppel befinden sich 6 Fuchsöffnungen *b*, welche mit zwei kleinen Kammern *c* in Verbindung stehen. Von hier an beginnt die eigenthümliche Condensationsvorrichtung dieser Oefen. Auf der andern Seite jeder Kammer befinden sich sechs ähnliche Oeffnungen, welche zu einem geneigten Ziegelplan führen,

der wie aus dem Grundriss (b) zu ersehen ist, in der Richtung jeder dieser sechs Oeffnungen eine in den Ziegeln selbst hergestellte Rinne hat; in der Mitte des Plans kommen diese Rinnen mit einer tiefern, sie senkrecht durchkreuzenden Rinne zusammen, welche nach der einen Seite hin ein wenig Fall hat. Jenseits dieser Hauptrinne setzen die Rinnen des Ziegelplans fort und münden endlich durch Oeffnungen in eine sehr weite, oben bis auf zwei kleine Oeffnungen verschlossene Esse *e*. Die Verbindung der Oeffnungen der Kammer *c* mit der Esse *e* wird durch die sogenannten Aludeln Fig. 38 hergestellt. Es sind diess Thongefässe von circa 18 Zoll Länge, 10 Zoll grösster Weite und 6 Zoll Weite an den Mündungen, welche eine in die andere gesteckt und mit Asche, die mit Wasser angerührt wird, gedichtet werden. Jede Aludel hat im Bauche ein kleines Loch, welches in die oben erwähnte Rinne des Ziegelplans zu liegen kommt und dem condensirten Quecksilber zum Ausflusse dient. Letzteres rinnt dann in der den Plan rechtwinklich durchkreuzenden Rinne dem Vorrathshause zu. In den Kammern sowie in den Essen schlägt sich ebenfalls viel Quecksilber gemengt mit Russ und Erzstaub nieder.

Fig. 38.

Der Destillationsprozess in einem solchen Ofen dauert drei Tage, am vierten wird der Ofen gereinigt und neu gefüllt; eine Charge besteht aus 245 Ctr. in verschiedenen Erzgattungen, das Grubenklein wird vorher zu Ziegeln geformt.

Die vielen Lutirungen der Aludeln, sowie die Zerbrechlichkeit solcher Thongefässe machen diese Art Condensation zu einer höchst mangelhaften und man hat deshalb in neuerer Zeit Idrianer Schachtöfen mit Kammer-Condensation gebaut.

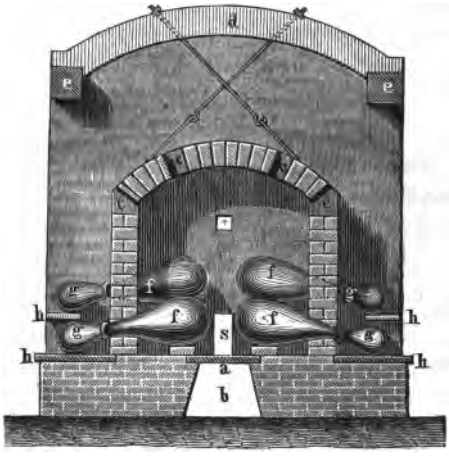
Man producirt jährlich zu Almaden circa 20000 Ctr. Quecksilber.

2) Gewinnung durch Destillation mit Zuschlägen in geschlossenen Räumen.

Die Anwendung von Gefässöfen zur Gewinnung des Quecksilbers ist nur bei einer verhältnissmässig geringen Production oder bei reichen Erzen von Vortheil, indem damit ein grosser Aufwand an Zeit und Löhnen, sowie auch an

Brennmaterial verbunden ist. Die Verdichtung der Dämpfe kann sehr vollständig bewerkstelligt werden. Als Zersetzungsmittel bedient man sich fast überall des gebrannten Kalkes. Die Destillationsgefässe haben entweder wie bei den Galeerenöfen eine birnförmige Gestalt, oder sind cylindrisch nach Art der Gasretorten.

Fig. 39.



In einem Galeerenofen, Figur 39 (die Beschreib. s. Bd. 1, S. 220), befinden sich 40—60 irdene oder eiserne Retorten von circa 3 Fuss Länge und 16 Zoll grösstem Durchmesser, die irdenen Vorlagen sind etwa 14 Zoll lang und 8 Zoll weit, werden mit etwas Wasser angefüllt und lutirt. Die engen Räume der Vorlagen erschweren unstreitig die Condensation des Quecksilbers. Ausser letzterem findet sich in den Vorlagen stets ein schwarzes, schwefelquecksilberhaltiges Pulver, welches durch Verwaschen entfernt, gesammelt und wieder mit Kalk destillirt wird. Die Retorten sind nach Art der Gasretorten über einer Feuerung eingemauert und haben Condensationsvorrichtungen verschiedener Art; z. B. bei der zu Landsberg*) im bayrischen Rheinkreise üblichen Einrichtung setzt jede Retorte an ihrem hintern Ende in eine engere nach unten gerichtete Röhre fort, deren Mündung in einen geschlossenen und z. Th. mit Wasser gefüllten eisernen Kasten (Condensator) bis wenig unter die Oberfläche des Wassers reicht. Das während der Destillation auf den geneigt liegenden Boden des Condensators niedersinkende Quecksilber läuft in eine am tiefsten Punkte des Bodens angebrachte stehende Röhre, welche an ihrem untern Ende dadurch ab-

*) Phillips's Manual of Metallurgy 1852. p. 462.

geschlossen wird, dass sie in ein kleines offenes mit Quecksilber gefülltes Gefäss taucht; das Metall tritt aus diesem Gefäss allmälich in ein verschliessbares Reservoir über.

In Californien condensirt man die Quecksilberdämpfe nach ihrem Austritt aus den eisernen Retorten in einem vertikalen, konischen Recipienten, welcher durch tropfendes Wasser kühl erhalten wird. Nach beendigter Destillation wird das Quecksilber durch einen in der Spitze des Conus angebrachten Hahn abgelassen.

Anwendung des Quecksilbers. Das Quecksilber erleidet ausgedehnte Anwendung bei der Amalgamation der Gold- und Silbererze, wird bekanntlich zu Thermometern und Barometern benutzt und liefert in Verbindung mit andern Stoffen eine Reihe wichtiger Präparate, welche sowohl für technische als auch medicinische Zwecke Verwendung finden. Von seinen Verbindungen mit den Metallen, den Amalgamen, sind besonders diejenigen mit Gold und Silber, deren man sich bei der Vergoldung und Versilberung im Feuer, sowie mit Zinn, welches man beim Belegen des Spiegelglases zur Anfertigung der Spiegel braucht, hervorzuheben. Unter den übrigen Verbindungen sind die wichtigsten der künstliche Zinnober, welcher durch inniges Mischen von Quecksilber (42 Th.) mit Schwefel (8 Th.), vorsichtiges Sublimiren des erhaltenen Pulvers und Schlämmen der reinen Theile der sublimirten dunkelrothen Masse erhalten wird, so wie die Verbindungen mit Chlor, das Chlorid (ätzendes Sublimat) und Chlorür (Calomel).

Arsen.

Eigenschaften. Das Arsen besitzt eine stahlgraue Farbe und starken Glanz, hat eine rhomboëdrische Krystallform und ein spec. Gewicht von 5,67 bis 5,95. Bei 180° C. verflüchtigt es sich ohne vorher zu schmelzen. An gewöhnlicher Luft verliert es bald Glanz und Farbe in Folge der Bildung von Suboxyd, an trockner Luft hält es sich. Beim Erhitzen

unter Zutritt von Luft oxydirt es sich zu arseniger Säure, welche verdampft und sich an kalten Gegenständen in Krystallen, welche Octaëder sind, absetzt. Mit den meisten Metallen verbindet es sich leicht zu Arsenmetallen.

Von den Arsenerzen und dem Probiren derselben.

Erze. Diejenigen Erze, welche allein ihres Arsengehaltes wegen gewonnen werden und daher zunächst als eigentliche Arsenerze betrachtet werden müssen, sind das **gediegene Arsen**, meist geringe Mengen von Eisen, Kobalt, Nickel, Antimon und Silber enthaltend; das **Arseneisen** (Arsenikalkies) im reinen Zustande $Fe^4 As^3$ mit 66,8 Proc. Arsen und Fe As mit 72,8 Proc. Arsen, beide häufig mit etwas Arsenkies vermengt; der **Arsenkies** $Fe S^2 + Fe As$ mit 46,08 Proc. Arsen und 19,6 Proc. Schwefel. Ausser diesen Erzen dienen noch zur Gewinnung des Arsens mehrere in der Natur vorkommende Verbindungen des Kobalts und Nickels, wie z. B. der **Weissnickelkies** Ni As, der **Rothnickelkies** $Ni^2 As$, die mit dem allgemeinen Namen **Speisskobalt** bezeichneten isomorphen Mischungen der Arsenide von Co, Ni und Fe, sowie endlich der **Kobaltglanz** $Co S^2 + Co As$ und **Kobaltarsenkies** $(Fe Co) S^2 + (Fe As) As$, welche Verbindungen vor ihrer weitern Verarbeitung auf Kobalt und Nickel einer Röstung unterliegen müssen. Bei der Zugutemachung von Zinnerzen wird ebenfalls an einigen Orten Arsen gewonnen, welches von den oben genannten, den Zinnerzen häufig beibrechenden eigentlichen Arsenerzen, dem Arsenkies und Arseneisen herrührt. Dasselbe kann der Fall sein bei der Verhüttung silberhaltiger Blei- und Kupfererze, mit welchen diese eigentlichen Arsenerze nicht selten vorkommen und verschmolzen werden müssen.

Probirverfahren. Die Arsenerze werden bei den Arsenhütten auf Arsen, arsenige Säuren und Schwefelarsen verarbeitet, so dass also der Hüttenmann in den Fall kommen kann, zu untersuchen, wieviel sich von den genannten Produkten aus einem Erze oder auch wenn von andern Prozessen herrührende arsenikalische Zwischenprodukte mit zur Verarbeitung gelangen, aus diesen gewinnen lassen. Eine genaue Bestimmung des Arsens in irgend einer Substanz, mag das-

selbe nun für sich oder in Verbindung mit Sauerstoff oder Schwefel darin enthalten sein, ist nur mit Hülfe analytischer Methoden möglich und es muss deshalb hier auf die Lehrbücher der analytischen Chemie verwiesen werden*).

Eine dokimastische Probe auf met. Arsen wird folgendermaassen ausgeführt: eine grössere Quantität (bis zu 1 Pfd.) des Probegutes wird, wenn das Arsen als solches vorhanden für sich, oder bei Anwesenheit von arseniger Säure mit 16 bis 20 Proc. Holzkohlenpulver, oder wenn Schwefelverbindungen zugegen mit etwas Pottasche oder gebrannten Kalk gemengt, in einer Retorte oder Thonröhre allmählich bis zum Rothglühen erhitzt und 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunde in dieser Temperatur erhalten. Zur Auffangung des Arsens wird in den Hals der Retorte oder des Rohrs ein zusammengerolltes dünnes Eisenblech gelegt und als Vorlage eine Probirtute angepasst und bis auf eine kleine Oeffnung lutirt. Alles sublimirte Arsen wird sorgfältig gesammelt und gewogen.

Eine Untersuchung auf arsenige Säure kommt gewöhnlich nur vor, wenn es sich darum handelt, in diesem von andern Prozessen herrührenden und durch Flugstaub etc. verunreinigten Produkte, den Gehalt an reiner Säure zu ermitteln. Sind, wie dies häufig der Fall ist, keine oder nur äusserst geringe Mengen anderer flüchtiger Substanzen mit vorhanden, so kann durch eine vorsichtige Röstung oder Sublimation einer abgewogenen Menge aus dem Gewichtsverluste der Gehalt an arseniger Säure in einer für die Praxis ausreichenden Weise bestimmt werden.

Bei der Probe auf Schwefelarsen kommt es darauf an zu ermitteln, welche Quantität einer solchen Verbindung aus einem Erze oder Erzgemenge durch Sublimation zu gewinnen steht und von welcher Beschaffenheit das Produkt ist, oder man sucht zu erfahren, welche Zuschläge und in welcher Menge man solche bei der Destillation einer vorliegenden Substanz zusetzen muss, damit ein Arsenglas von bestimmter

*) Die zuverlässigsten Bestimmungsweisen sind jedenfalls diejenigen der Titrirung des in arsenige Säure übergeführten Arsens durch Jodlösung (s. Mohrs Lehrbuch der chemisch-analytischen Tritirmethode), sowie als arsensaure Ammoniak-Magnesia.

Farbe als Produkt erscheint und welche Quantität man davon zu erwarten habe.

Darstellung des Arsens, der arsenigen Säure, sowie des rothen und gelben Arsenglases*).

a) Darstellung von metallischem Arsen.

Das metall. Arsen wird entweder aus den oben genannten eigentlichen Arsenerzen und zwar dem Arsenkies und Arseneisen gewonnen, oder durch Reduction der arsenigen Säure mittelst Kohle dargestellt. Die Destillation erfolgt in Röhren oder Retorten, welche mit Vorlagen versehen werden. Die Gefässe liegen wie in einem gewöhnlichen Galeerenofen, mehrentheils in zwei übereinander befindlichen Reihen unmittelbar über dem Roste. Nachdem die Gefässe mit Erz etc. gefüllt sind, wird ein zusammengerolltes Stück Schwarzblech zur Aufnahme des Arsens in die Mündung derselben gesteckt und die Vorlage lutirt. Die Feuerung wird mittelst der Füchse im Gewölbe dirigirt. Nach beendigter Destillation lässt man den Ofen erkalten und rollt die Bleche behutsam auseinander, wobei das Arsen sich leicht loslöst. Es muss von stahlgrauer Farbe, schuppig krystallisch und stark glänzend sein. Waren die Röhren zu weit oder zu kurz, so entsteht in Folge des erleichterten Zutritts der Luft ein mehr pulverförmiges (arsenige Säure enthaltendes) Produkt von grauer Farbe, welches sich beim Liegen an der Luft mehr und mehr oxydirt. Etwas Aehnliches ist bei zu kühl gehaltenen Vorlagen der Fall, überhaupt aber bildet sich dieses unscheinbare Produkt gewöhnlich bei Anwendung von arseniger Säure und Kohle.

b) Darstellung der arsenigen Säure.

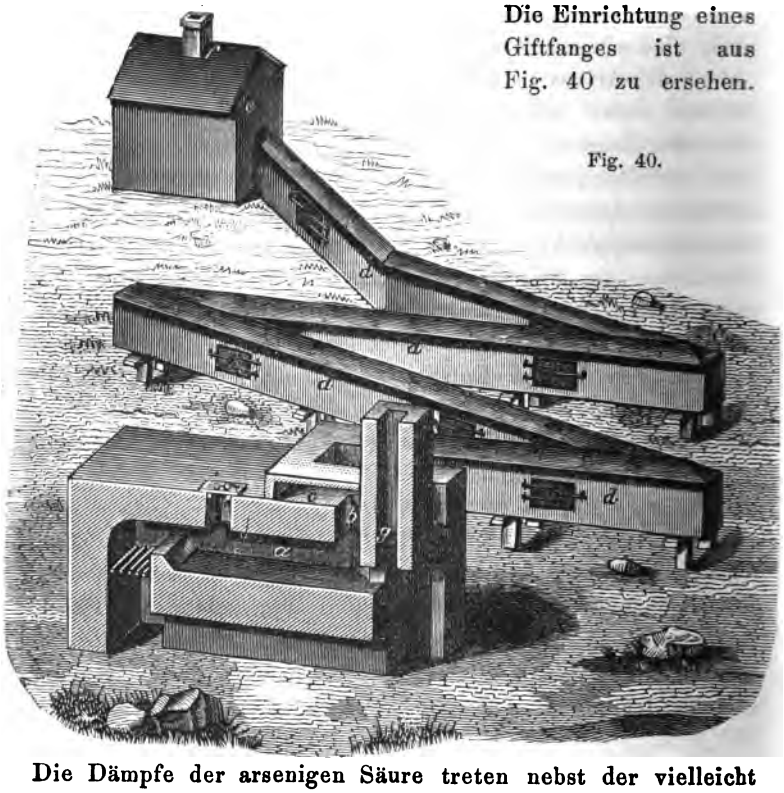
Gewinnung des Giftmehls. Die arsenige Säure oder das sogenannte Giftmehl bildet die Hauptbranche der Fabrication von Arsenikalien und wird beim oxydirenden Rösten der Arsenerze erhalten. Man bedient sich zu dieser Röstung sowohl der Oefen mit gewöhnlicher Flammen- oder Gas-

*) Eine sehr ausführliche Beschreibung der Darstellung von Arsenikalien hat Lampadius in der Berg- und hüttenm. Zeitg. 1853, S. 761 geliefert.

Feuerung, als auch der Muffelröstöfen. Bei Oefen der ersten Art, in welchen die Flamme des Brennmaterials mit dem Röstgute in Berührung kommt, ist eine Verunreinigung der arsenigen Säure durch Flugasche, kohlige Theile etc. nicht zu vermeiden, dagegen hat sich die Anwendung von Gasfeuerung sehr gut bewährt; vollständig vermieden aber wird der angedeutete Uebelstand bei zweckmässig construirten Muffelöfen, welche freilich mehr Brennmaterial erfordern.

Von Wichtigkeit ist die Einrichtung der mit den Oefen in Verbindung stehenden Verdichtungsräume für die arsenige Säure. Man wendet hierzu entweder weite, oft mehrere hundert Fuss fortgeführte, gemauerte Kanäle, sogenannte Giftfänge an, oder bedient sich der Giftthürme, welche mehrere, in verschiedenen Etagen übereinanderliegende Kammern enthalten. Die Einrichtung eines Giftfanges ist aus Fig. 40 zu ersehen.

Fig. 40.



Die Dämpfe der arsenigen Säure treten nebst der vielleicht vorhandenen schwefligen Säure und den gasförmigen Ver-

brennungsprodukten des Brennmaterials aus dem (hier auf Holzfeuerung eingerichteten) Röstofen *a* durch den senkrechten Kanal *b* in *c* und von da in den Fang *d*, der, um den Zug zu schwächen, nicht in gerader Linie fortgeführt ist; die arsenige Säure wird in einem solchen überall von Luft umgebenen Kanal hinreichend abgekühlt und lagert sich auf ihrem Wege nach dem Ende desselben, wo gewöhnlich in einem kleinen Gebäude *e* noch einige Kammern angebracht sind, ziemlich vollständig ab, so dass durch die daselbst befindliche Esse *f* nur noch wenig mit den andern Gasarten in die Atmosphäre übergeht. Während der Röstung wird die an der Arbeitsseite mit dem Rauchmantel in Verbindung stehende Esse *g* durch einen Schieber soweit als nöthig geschlossen, damit so wenig als möglich Dämpfe von arseniger Säure durch die Arbeitsöffnung in diese Esse übergehen. Um das Giftmehl aus dem Giftfang entfernen zu können, sind in demselben mehrere Oeffnungen angebracht, die für gewöhnlich entweder durch Thüren geschlossen oder auch mit Ziegeln aus-

Fig. 41.

gesetzt sind. Die Einrichtung eines Giftthurmes geht aus Fig. 41 hervor. Derselbe enthält in mehreren Etagen grosse, nebeneinanderliegende Kammern, so dass die aus dem Röstofen *A*, welcher bereits Bd. I, S. 214 näher beschrieben ist, durch *a* ausströmenden Gase und Dämpfe alle diese Räume durchströmen können. Die letzte Kammer der obersten Etage ist mit einer Esse versehen, aus welcher diejenigen Dämpfe, welche sich nicht verdichtet haben, entweichen können. Ueber die Zweckmässigkeit der einen oder andern Einrichtung, welche freilich häufig durch lokale Verhältnisse bedingt sein kann, ist man verschiedener Ansicht, jedenfalls aber eignen sich Giftthürme am wenigsten für solche Oefen, bei denen die arsenige Säure mit den Verbrennungsprodukten des Brennmaterials zusammen abzieht, da hierbei eine zu starke Erhitzung der über- und nebeneinanderliegenden Kammern und in Folge dessen eine unvollständigere Condensation eintreten muss. Die arsenige Säure setzt sich in den Condensationsräumen als ein weisses Pulver von mehr oder weniger deutlich krystallinischer Beschaffenheit ab, bei kühlgehaltener Condensation, wie z. B. bei Muffelöfen, ist das Mehl feiner und leichter als da, wo die Temperatur in Folge der mit abziehenden Verbrennungsprodukte sich höher hält. Beim Einbringen des Erzes in den Ofen sowie beim Herausziehen der Rückstände muss die mit dem Condensationsapparate communicirende Oeffnung geschlossen werden, um eine Verunreinigung des Giftmehls mit Staub zu vermeiden, aus demselben Grunde muss auch während des Röstens vorsichtig gekrählt werden.

Zu St. Andreasberg*) am Oberharze wird der dort vorkommende silberhaltige Scherbenkobalt (ged. Arsen) in Schliechform mit etwa 65 Proc. Arsen auf dieses Metall zu Gute gemacht. Die Röstung erfolgt in Posten von 4—6 Ctr. in einem Muffelofen, dessen Wölbung aus mehreren eisernen Bögen hergestellt und übermauert ist. Die Feuerung geschieht mit Buchenholz, die Röstzeit einer Post dauert 14—22 St. Gegen Ende des Prozesses mengt man Kohlenklein unter zur Reduction arsensaurer Salze. Die arsenige Säure tritt zunächst in mehrere gemauerte Gewölbe und von da in einen mit

*) Kerl, die Oberharzer Hüttenprozesse II. Aufl. 1860. S. 702.

14 hölzernen Kammern versehenen Giftthurme. Man erhält ungefähr die Hälfte vom Gewicht des angewendeten Schlieches Rückstand, derselbe besteht im Wesentlichen aus arsensaurem und kohlensaurem Kalk, hält 0,5—2 Proc. Silber 12—16 Proc. Arsen und kommt zur Bleiarbeit. 100 Th. Schliech geben 48 Th. arsenige Säure, welche auf weises Glas verarbeitet wird.

Zu Reichenstein in Schlesien wird Arseneisen, welchem etwas Arsenkies beibricht, in Posten von 8—10 Ctr. in einem Muffelofen (s. Bd. I., S. 214) bei Steinkohlenfeuerung 12 St. lang geröstet. 1 Ctr. Schliech erfordert 0,07 Ctr. Steinkohlen und giebt 0,4 Ctr. Giftmehl. Der Rückstand enthält noch 3—5 Proc. Arsen und wird wegen seines Goldgehaltes mit Chlor behandelt (s. S. 286).

Auf den Freiberger Hütten gewinnt man bei der Röstung der daselbst zum Verschmelzen kommenden Erze (s. S. 92) in den nach den Essen führenden unterirdischen Kanälen bedeutende Mengen von Flugstaub, welcher hauptsächlich aus arseniger Säure (30 bis einige 80 Proc.) und fortgerissenen Erztheilen besteht. Dieser Flugstaub wird in besondern mit Giftfängen versehenen Röstöfen auf Giftmehl verarbeitet. Die Röstöfen sind mit Gasfeuerung versehen und haben eine ganz ähnliche Einrichtung wie der bereits Bd. I., S. 203 beschriebene und daselbst Fig. 53 a, b und c abgebildete Ofen, nur dass die Oeffnung c des Generators erhöht und bis an die Oberfläche des Ofens fortgeführt ist, und dass sich an den Fuchs anstatt des Flugstaubkammersystems *v* ein Giftfang von 200 Ellen Länge anschliesst. Der pulvrige Flugstaub gelangt durch die zwei im Gewölbe befindlichen, mit Trichter versehenen Oeffnungen in Posten von 6 Ctr. auf den Heerd und wird nur von Zeit aufgelockert und umgeschaufelt, da er bei seiner eigenthümlichen Beschaffenheit sehr bald durch die hohe Temperatur in einen beinahe geschmolzenen Zustand kommt. Nach 3 bis 4 Stunden ist die der Feuerbrücke zunächst gelegene Post vollständig absublimirt, der Rückstand wird einstweilen zur Seite geschoben und auf die frei gewordene Stelle, die am Fuchse liegende Post gebracht, während der Platz der letzteren mit einer neuen Post besetzt wird, nach 3—4 Stunden rückt diese weiter etc. etc. In 24 St. können 42 Ctr. Flugstaub mit einem Aufgang von 9 Ctr. Kokes durchgesetzt werden.

Je nach der Reichhaltigkeit des Flugstaubs an arseniger Säure werden die Rückstände in 24 St. ein- oder zweimal durch die Oeffnungen *s* aus dem Ofen entfernt. Der Ofen wird durch einen einzigen Arbeiter bedient. Von der im Flugstaub enthaltenen arsenigen Säure werden 65—70 Proc. als Giftmehl ausgebracht. Die übrigen 30—35 Proc. sind theils Verlust, theils bleiben sie bei den Rückständen in grösstentheils an Basen gebundenem Zustande zurück. Das Giftmehl ist sofort Handelsartikel, hat eine reine weisse Farbe und wegen der im Giftfang herrschenden höhern Temperatur eine sehr krystallinische Beschaffenheit. Die an Silber und namentlich an Blei sehr angereicherten Rückstände werden entweder für sich mit einem Zuschlag von Bleischlacken und 50 Proc. zugebranntem Rohstein über einem Schachtofen verschmolzen oder auf die Bleiarbeitsschicht vertheilt.

Darstellung des weissen Arsenglases. Die arsenige Säure wird im Handel häufig als glasartige Masse verlangt und zu diesem Behufe auf den Arsenhütten in besonderen Apparaten (s. Bd. I. S. 221. Fig. 63) bei höherer Temperatur umsublimirt, auf diese Weise aber fast vollständig von den noch dabei befindlichen Unreinigkeiten befreit. Die Arbeit wird in einem gusseisernen Kessel der über einer Feuerung eingemauert ist, vorgenommen, auf den Kessel werden Cylinder von Gusseisen, Eisen- oder Zinkblech übereinander aufgestellt, an deren Wänden sich die arsenige Säure ansetzt und schmilzt. Der oberste Aufsatz ist mit einer Blechhaube geschlossen und mit einer Röhre versehen, welche in eine besondere Giftkammer führt, damit diejenige Säure, welche sich nicht verdichtet hat, einen Ausweg findet. Aufsätze und Kessel müssen gut untereinander verkittet werden; der Prozess ist beendigt, wenn man mit einer sogenannten Visirnadel auf dem Kesselboden nur Erzstaub fühlt oder dieselbe beim Einbringen in den Hut *t* nicht mehr weiss beschlägt.

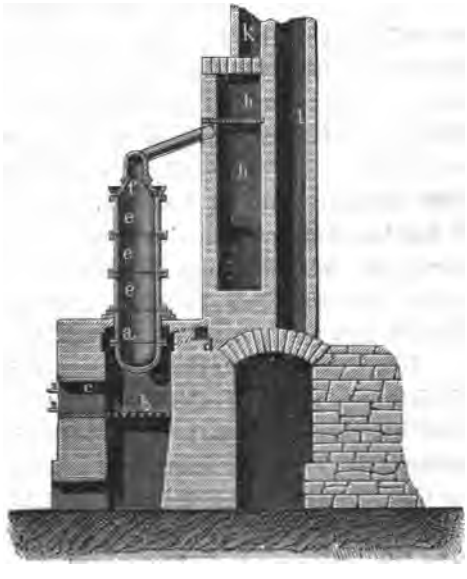
Auf den meisten Hütten sucht man bei dieser Arbeit sofort Glas (Rohglas) zu erhalten, während man auf manchen Werken zunächst wieder pulvrige arsenige Säure (Gröbe) darstellt. Rohglas sowohl wie Gröbe werden durch wiederholtes Umsublimiren in raffinirtes Arsenglas verwandelt. Von

Wichtigkeit bei dem ganzen Prozess ist die Bestimmung des richtigen Hitzgrades, bei zu hoher Temperatur gehen zuviel Dämpfe fort und man erhält wenig Glas, bei zu schwacher Hitze wird das Glas unansehnlich, weil es nicht vollständig geschmolzen ist.

Zuweilen zeigt das nach beendigter Sublimation aus den Cylindern ausgebrochene Glas eine gelbliche oder dunkle Färbung, dieselbe kann entweder in einem Schwefel- resp. Schwefelarsengehalte des angewendeten Giftmehls ihren Grund haben oder durch geringe Mengen darin enthalten gewesenen metallischen Arsens, sowie äuserst feiner Schliechtheile herbeigeführt worden sein*). Das vollkommen durchsichtige Glas wird mit der Zeit ohne eine Mischungsveränderung zu erleiden und ohne die feste Beschaffenheit zu verlieren, eine weisse, porzellanartige Masse, indem es aus dem amorphen Zustande in den krystallinischen übergeht.

Fig. 42 (s. Bd. I., S. 221) stellt den Durchschnitt des Apparates vor, welcher zu Andreasberg am Harze zu dem in Rede stehenden Prozess benutzt wird. In den Kessel kommen entweder $2^1/_2$ Ctr. Arsenmehl oder $3^1/_2$ Ctr. Rohglas. Nach etwa 8stündiger Feuerung (bei Rohglas dauert die Operation einige Stunden länger) ist der Prozess beendigt. 100 Ctr. Mehl geben 90 Ctr. Glas. Der noch sehr arsenhaltige Kesselrückstand wird gepocht und wieder mit geröstet.

Fig. 42.



*) Berg- u. hüttenm. Zeitg. 1860. S. 351.

c) Darstellung des bunten Arsenglases oder der Schwefelverbindungen des Arsens.

Bei der Darstellung dieser Verbindungen, d. i. des rothen Schwefelarsens (rothes Arsenglas, Realgar) und des gelben (gelbes Arsenglas, Auripigment) auf Hüttenwerken, bezweckt man nicht gerade die in der Natur vorkommenden constanten Verbindungen, das Realgar = $\ddot{A}s$ mit 70,15 Proc. Arsen und 29,85 Proc. Schwefel, sowie das Operment = $\dddot{A}s$ mit 61,04 Arsen und 38,96 Schwefel zu erhalten, sondern man hat die Erzeugung einer bestimmten Farbe zum Ziel, da sich nach Schönheit und Reinheit derselben ganz besonders der Preis dieser Fabrikate richtet.

Das rothe Schwefelarsen oder Realgar stellt man seltener durch Zusammenschmelzen von Arsen und Schwefel, als vielmehr durch Destillation eines Gemenges von Arsenkies und Schwefelkies oder von Arsenkies und Schwefel dar. Das Gemenge von Arsen- und Schwefelkies ist entweder in den aufbereiteten Erzen schon enthalten oder man mengt beide Erze zu gleichen Theilen unter einander und destillirt; bei der mit dem rohen Produkt vorzunehmenden Reinigung oder Läuterung wird dann der noch fehlende Theil von Arsen oder Schwefel zugesetzt. Diese Läuterung muss in jedem Falle erfolgen, um dem Produkte eine homogene Beschaffenheit zu geben. Zur Herstellung dunklerer Töne braucht man mehr Schwefel als zu helleren. Um dunklere Töne lichter zu machen, bedient man sich weniger eines Zusatzes von met. Arsen, als vielmehr des Rohglases. Zusätze von arseniger Säure, wie sie auch zuweilen gegeben werden, machen das Glas zu manchen Zwecken untauglich.

Die Destillation erfolgt entweder in Oefen von ähnlicher Einrichtung wie diejenigen, in denen man das met. Arsen destillirt, nur dass man die Blechspirale weglässt und das Sublimat in Vorlagen ansammelt oder man bedient sich dazu der Oefen nach Art der belgischen Zinköfen oder der Retortenöfen zur Darstellung des Leuchtgases, wobei man im letzteren Falle an das zu einer kleinen Oeffnung zusammengezogene Ende der Retorte geschlossene metallne Kästchen anschiebt, in denen sich das Produkt ansammeln kann.

Die Läuterung wird in einer eingemauerten eisernen Pfanne vorgenommen und besteht in einem raschen Einschmelzen des eingetragenen Rohprodukts, Durcheinanderarbeiten des eingegangenen Glases, Abschäumen, Abheben der oben schwimmenden Unreinigkeiten, Zusetzen von Rohglas oder Schwefel, Probenehmen und Prüfung des Farbetons an der erstarrten Kruste nochmaliger Hitze zum Flüssigmachen und Ablassen des Produkts in Formen.

Das im Handel vorkommende gelbe Schwefelarsen oder Auripigment ist noch weit weniger als das rothe Produkt eine mindestens innerhalb gewisser Grenzen schwankende Verbindung von Arsen und Schwefel, vielmehr ist dasselbe stets ein Gemenge von Schwefelarsen und arseniger Säure, in welchem letztere bedeutend vorwaltet. Es wird durch Zusammenschmelzen und Sublimiren eines Gemenges von arseniger Säure und Schwefel in dem für die Raffination des Arsenmehls benutzten Apparate (Fig. 42) dargestellt. Man nimmt gewöhnlich auf 100 Th. arsenige Säure 14—17 Th. Schwefel und erhält unter Entweichen von schwefliger Säure an den Wänden des Apparates das geschmolzene Sublimat von Auripigment als eine citronen- bis pommeranzgelbe Masse. Aber auch bei weit geringeren Mengen von Schwefel (bis 2 Proc.) werden nach Lampadius (B. u. h. Ztg. 1853, S. 778) schöne Nüancen erhalten. Derselbe hat deshalb — da sich das aus der arsenigen Säure durch einen Theil des Schwefels unter Bildung von schwefliger Säure reducirte Arsen mit dem andern Theil des Schwefels verbindet und die gebildete Schwefelungsstufe in der übrigen arsenigen Säure suspendirt, oder mit ihr zum Theil chemisch verbunden, wahrscheinlich dem Glase die Färbung ertheilt — arsenige Säure mit 1—4 Proc. Realgar zusammengeschmolzen und so die schönsten gelben Gläser erhalten.

Anwendung des Arsens. Das Arsen findet im metallischen Zustande, in welchem es unter dem Namen Fliegenstein (cobaltum) verkauft wird, nur sehr wenig Verwendung, um so häufiger dagegen benutzt man seine Verbindungen mit Sauerstoff. Die arsenige Säure dient zur Darstellung mehrerer schöner aber auch sehr giftiger und deshalb mehr und mehr ausser Gebrauch kommender Malerfarben, so z. B. des Schweinfurter Grün's, ausserdem wird sie bei der Fabrikation des

Glases als oxydirendes Mittel für Eisenoxydul, sowie in der Färberei mehrfach gebraucht. In neuerer Zeit wird ein grosser Theil der dargestellten arsenigen Säure auf nassem Wege in Arsensäure übergeführt, welche in den Zeugdruckereien und besonders zur Darstellung der beliebt gewordenen Anilinfarben verwendet wird. Die Schwefelverbindungen des Arsens haben nur eine beschränkte Benutzung, so z. B. als Farbe, in der Feuerwerkerei, das gelbe Schwefelarsen in Kalilauge gelösst als desoxydirendes Mittel in der Färberei oder gemengt mit gebranntem Kalk und Wasser als enthaarendes Mittel (Rhusma).

Zink.

Eigenschaften. Das Zink hat eine bläulich weisse Farbe und starken Glanz. Es krystallisirt in regelmässig sechsseitigen Säulen, zeigt sich auf dem Bruche krystallinisch blättrig und ist ziemlich spröde. Zwischen 100° und 150° C. ist es dehnbar und lässt sich walzen, bei 200° wird es dagegen wieder so spröde, dass es sich pulvern lässt. Das specifische Gewicht des völlig reinen Zinks ist nach Karsten 6,915, das des (unreinen) käuflichen nur 6,86; gewalztes Zink zeigt ein specifisches Gewicht von 7,2. Sein Schmelzpunkt liegt nach Daniell bei 412° C., stärker erhitzt verdampft es und verbrennt bei Zutritt von Luft zu Zinkoxyd. In trockner Luft bleibt das Metall blank, in feuchter dagegen oxydirt es sich an der Oberfläche, dieser Ueberzug dringt indess nie tief ein und schützt vielmehr das Metall vor weiterm Angriff. In der Glühhitze oder bei Gegenwart einer Säure zersetzt es das Wasser. Chemisch reines Zink lässt sich nur durch Reduction von reinem Zinkoxyd mit Kohlenpulver erhalten. Das Zink des Handels ist niemals chemisch rein, es enthält als hauptsächlichste Verunreinigung Blei (0,08 bis 1,6 Proc.), in sehr unbedeutender Menge sind Kadmium, Zinn, Kupfer, Eisen, Arsen und Schwefel zuweilen vorhanden*).

*) Karsten, im Archiv f. Mineral. 1842. XVI. 623. Dingler's polyt. J. 1842. Bd. 86. S. 193. B.- u. h. Ztg. 1842. S. 679. — Eliot und Storer, über die Verunreinigung des käuflichen Zinks etc. Polyt. Centralbl. 1861. S. 519. B.- u. h. Ztg. 1861. Nr. 21 u. f.

Von den Zinkerzen und dem Probiren derselben.

Erze. Unter den zinkhaltigen Mineralien sind als Zinkerze folgende anzusehen:

Rothzinkerz, $\dot{Z}n$ mit 80,26 Proc. Zn; indess fast stets gemengt mit $\dot{M}n$, $\bar{M}n$ und Franklinit $= \left.\begin{matrix}\dot{F}e\\ \dot{Z}n\end{matrix}\right\}^{3}\left\{\begin{matrix}\bar{F}e\\ \bar{M}n.\end{matrix}\right.$

Zinkspath, $\dot{Z}n\,\dot{C}$ mit 52,02 Zn, zuweilen auch Galmei genannt, obwohl dieser Name eigentlich dem Kieselzinkerz zukommt, findet sich am häufigsten mit den isomorphen Carbonaten von Mangan, Eisen, Magnesia und Kalk (Kupfer und Blei) und kommt lager- und nesterartig häufig gemengt mit Thon und begleitet von Bleiglanz, Brauneisenstein und Manganerz im Muschelkalk und Jura vor. Mit ihm zusammen findet sich zuweilen Zinkblüthe, $\dot{Z}n\,\dot{C} + 2\,\dot{Z}n\,\dot{H}$.

Kieselzinkerz, auch Galmei genannt, häufig als Begleiter des Zinkspaths, entweder wasserhaltig $\dot{Z}n^3\,\bar{S}i + 2\dot{H}$ mit 52,5 Zn, sowie auch $2\,\dot{Z}n^3\,\bar{S}i + 3\dot{H}$ mit 53,7 Zn, oder wasserfrei im Willemit $\dot{Z}n^3\,\bar{S}i$ mit 58,1 Zn, jedoch öfters geringe Mengen von $\bar{M}n$, $\bar{F}e$, $\dot{C}a$ und $\dot{M}g$ enthaltend.

Zinkblende. In den reinsten Abänderungen $\dot{Z}n$ mit 67,03, Proc. Zn, häufig ist aber das isomorphe Eisensulphuret beigemischt, wodurch dann die braunen und schwarzen Varietäten entstehen, in denen der Zinkgehalt bis ca. 48 Proc. fällt. Die Blende tritt meist gangartig im Uebergangsgebirge auf, seltener auf Lagern und in jüngern Schichten.

Der grösste Theil des producirten Zinks erfolgt aus der Verarbeitung von Zinkspath und Zinkblende, beide sind zuweilen kadmiumhaltig, so dass auf manchen Hütten mit der Darstellung von Zink auch eine Gewinnung von Kadmium verbunden ist.

Probirverfahren. Das Zink kann in seinen Erzen auf trocknem und nassem Wege bestimmt werden. Der trockne Weg ist nicht ganz zuverlässig und findet nur noch selten Anwendung, da man jetzt die Bestimmung auf nassem Wege ziemlich schnell und zugleich sicher auszuführen vermag.

Bei den Verfahrungsarten auf trocknem Wege nimmt man entweder eine Destillation des Erzes mit Kohle im Kleinen vor und ermittelt den Zinkgehalt des aus metallischem und oxydirtem Zink bestehenden Destillats durch Auflösen des oxydirten Theils in Salpetersäure und Glühen des erhaltenen Salzes, wobei Zinkoxyd zurückbleibt, welches auf Metall berechnet, dem metallischen Theil zugerechnet wird oder man bestimmt das Zink indirect aus dem Verluste durch starkes Erhitzen des Probegutes mit feuerbeständigen Zuschlägen und Flüssen. Letztere Methode ist zuerst von Berthier*) angegeben, das Verfahren aber von Plattner für gewisse Fälle modificirt werden. Wasser- und kohlensäurehaltige Substanzen werden vorher geglüht und dann mit einem passenden Zuschlag von Thon, Kalk, Glas im Kohlentiegel stark erhitzt. Schlacke und wenn oxydirtes Eisen vorhanden, das reducirte Metall, werden gewogen, letzteres mit seinem Sauerstoffgehalt sowie der angewendete Zuschlag und Glühverlust in Rechnung gebracht, woraus sich dann der Zinkgehalt ergiebt. Zinkblende erhitzt man mit einer zur Bindung des ganzen Schwefels hinreichenden Menge Eisen, sowie ebenfalls unter Zusatz eines feuerbeständigen Flusses (Erdenglas). Bleiglanz, schwefelkies- und arsenkieshaltige Blende wird nach Plattner**) in einem Porzellantiegel, welcher mit einem Kohlendeckel lose verschlossen ist und in einer Probirtute steht, vorgeglüht, sodann mit Eisenhohofenschlacke und reiner Eisenfeile gemengt, unter einer Kohlendecke im Kohlentiegel sehr stark erhitzt, der Verlust ist Zink, wobei indess der Bleigehalt, welcher fast gänzlich mit fortgeht und vorher durch eine trockne Probe ermittelt werden muss, zu berücksichtigen ist. Die Probe lässt sich bei höhern Bleigehalten als 8 — 10 Proc. nicht mehr anwenden.

Diese ungenauen Bestimmungsmethoden sind durch ein von Schaffner***) angegebenes Verfahren auf nassem Wege verdrängt worden. Dasselbe besteht in der Titrirung des in ammoniakalische Lösung übergeführten Zinks durch eine Auflösung von Schwefelnatrium und wird folgendermaassen

*) Dessen Handb. d. met. analyt. Chem., übers. von Kersten 1836.

**) Bodemanns Probirk. 2. Aufl. S. 416.

***) Berg- und hüttenm. Zeitg. 1856. Nr. 28 u. 36. 1857. Nr. 5.

ausgeführt: 0,5 grm. bis 2 grm. Substanz lösst man in Salzsäure, der einige Tropfen Salpetersäure zugefügt sind (Schwefelverbindungen röstet man oder nimmt Königswasser zur Lösung), giebt hierauf bis zur Sättigung der freien Säure Ammoniak, sowie im Ueberschuss ein Gemisch von Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak hinzu, erwärmt einige Zeit, filtrirt den Niederschlag von Eisen, Mangan etc. ab, setzt zu dem sämmtliches Zink in Lösung enthaltenden Filtrat einige Tropfen Eisenchlorid und fügt nun so lange eine titrirte Schwefelnatriumlösung (von der 17—18 Cub. C. etwa 0,2 grm. Zink entsprechen) hinzu, bis die geringe Menge in der Flüssigkeit umherschwimmendes Eisenoxydhydrat schwarz erscheint. Die verbrauchte Menge Schwefelnatriumlösung (nach Abzug der zur Schwärzung des Eisenoxyds nöthigen Menge, die durch einen besondern Versuch ausgemittelt wird) ergiebt den Zinkgehalt. Zinksilikate müssen zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockniss abgedampft werden. Kupfer kann man nach der Methode von Pelouze (S. 153) zugleich mit bestimmen. Die Probe hat verschiedene Modificationen erfahren, welche sich besonders auf die vollkommnere Abscheidung eines allerdings häufig vorkommenden Mangangehaltes (Ausfällung desselben durch unterchlorigsaures Natron oder Verhinderung der Fällung beim Titriren durch Zusatz von weinsaurem Kali) und die schärfere Erkennung des Reactionsendes (mittelst Papierstreifen, welche mit Eisenoxydhydrat gefärbt sind oder Tupfproben mit Lösungen von Nickelchlorür, essigsaurem Bleioxyd etc.) beziehen*).

Gewinnungsmethoden des Zinks.

Die Darstellung des Zinks beruht darauf, dass man das Oxyd desselben im Gemenge mit Kohle bei heftiger Rothgluth in geschlossenen Gefässen erhitzt und das reducirte Metall, welches sich dabei in Dampf verwandelt, in einem Condensationsapparate auffängt. Galmei sowohl als Zinkblende unterliegen deshalb, ehe sie destillirt werden, einer Vorarbeit, welche bei dem Galmei in einem Brennen oder Calciniren zur Aus-

*) Eine Zusammenstellung dieser Modificationen sowie anderer volumetrischer Zinkproben s. B.- und hüttenm. Zeitg. 1862, Nr. 28.

treibung des darin enthaltenen Wassers und der Kohlensäure, die bei ihrem Entweichen in den Reductionsgefässen den erforderlichen ruhigen Gang der Destillation beeinträchtigen würden, bei der Blende aber in einer sorgfältigen Röstung zur Entfernung des Schwefels besteht.

Das Brennen des Galmei wird in Schacht- oder Flammöfen ausgeführt. Die Schachtöfen haben eine ähnliche Einrichtung wie die Oefen zum Eisenerzrösten (Bd. I. S. 171 u. f.), man schichtet entweder den Galmei in ihnen mit Brennmaterial oder erhitzt denselben durch seitlich angebrachte Feuerungen. Die Flammöfen sind sowohl mit eigner Feuerung versehen, als auch benutzt man die aus den Destilliröfen abziehende Flamme.

Das Rösten der Zinkblende erfolgt fast überall in Flammöfen, welche gewöhnlich mit doppeltem Heerde versehen sind, da eine allmälich gesteigerte Temperatur, wie sie in derartigen Oefen erzeugt werden kann, für den Blenderöstprozess von besonderem Vortheil ist; von der den Destilliröfen entweichenden Flamme macht man hierbei seltener Gebrauch. Die Blende muss im feinzertheilten Zustande angewendet werden, da sonst ihre vollständige Oxydation sich nur mit einem unverhältnissmässigem Aufwande an Brennmaterial erreichen lässt. Deshalb gestatten auch Schachtöfen nur eine unvollständige Abröstung, weil man bei ihnen die Zinkblende in Stücken anzuwenden genöthigt ist*)

Das calcinirte oder geröstete Zinkerz wird mit 40 bis 50 Proc. seines Gewichts Kokeskläre, möglichst aschenfreien Cynders oder magerer Steinkohle gemengt, bei Gegenwart von viel Kieselgalmei auch wohl zur Zersetzung desselben noch gebrannter Kalk zugesetzt und damit die aus feuerfestem Thon gefertigten Destillirgefässe beschickt. Man bedient sich hauptsächlich entweder mit Vorlagen versehener Muffeln, welche auf dem Heerde eines Ofens stehen und von der Flamme umspielt werden (schlesische Methode) oder mit Vorlagen versehener liegender Röhren, welche die Flamme unten und von der Seite erhitzt (belgische Methode) oder tiegelartiger

*) Ueber Anwendung von Gefässöfen zur Röstung von Zinkblende s. S. 221.

Gefässe, in deren Boden eine Thonröhre sich befindet, durch welche die Zinkdämpfe ihren Ausweg nach unten in eine Vorlage nehmen (englische Methode).

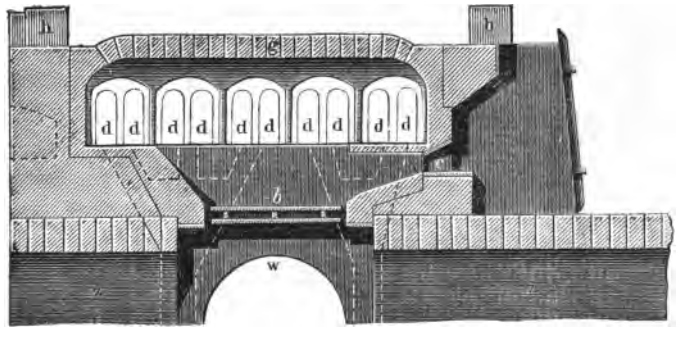
Die Versuche, den Zinkgewinnungsprozess in Schachtöfen zur Ausführung zu bringen, haben bis jetzt kein derartiges Ergebniss geliefert, dass man sich veranlasst gesehen hätte, die Verarbeitung der Erze nach den erwähnten Methoden in Gefässöfen zu verlassen.

Ein sehr wesentliches Erforderniss für den Betrieb der Zinköfen bei jeder der erwähnten Methoden ist feuerfester Thon, da alle inneren Theile der Oefen sowohl, wie die Gefässe von höchst feuerbeständigem Material hergestellt sein müssen. Man nimmt immer zur Anfertigung der feuerfesten Masse ein Gemenge von rohem und bereits gebranntem Thon oder ausgesuchten alten Muffelstücken (Chamotte).

Schlesische Destillationsmethode.*)

Die Einrichtung der Zinköfen, wie sie in Oberschlesien jetzt noch fast überall zur Anwendung kommen, ergiebt sich aus Fig. 43 a, b, c. (a) und (b) Vertikal-Durchschnitte, (c) Horizontal-Durchschnitt. Zwei solcher Oefen sind immer, um Raum

Fig. 43 a.

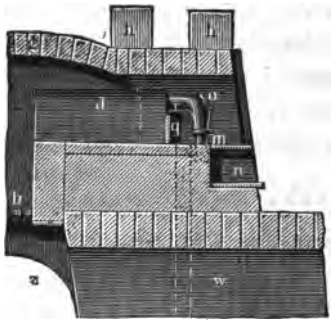


zu sparen in einem Doppelofen vereinigt; in dem dieselben

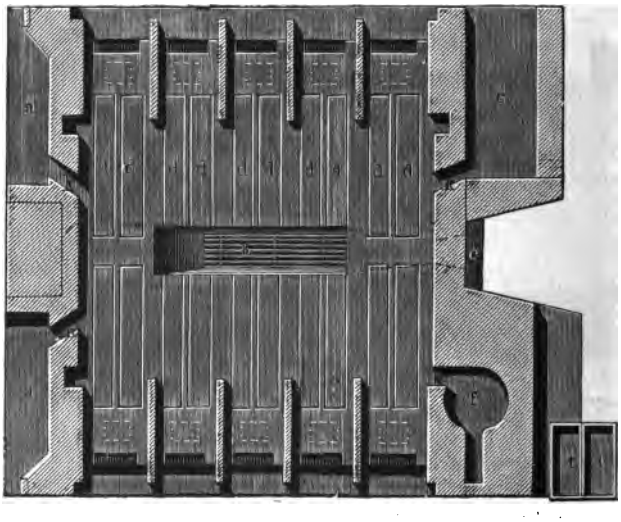
*) Neuere Beschreibungen desselben befinden sich in der Schrift von Klemann: die Zinkgew. in Oberschlesien, Breslau 1860; ferner von Thum n Berg- u. h. Zeitg. 1859 Nr. 44 und 46, 1860 Nr. 1, 4, 5 und 10; sowie endlich von Julien in Ann. de min. 5. sér., tom. XVI. 1859; übersetzt in Berg- u. hüttenm. Zeitg. 1861. Nr. 42 u. f.

trennenden Mauerwerk, dem Mittelpfeiler, sind zwei sich gegenüberliegende Räume *a* zum Calciniren des Galmei ausgespaart. *b* der 24—30 Zoll tiefliegende Rost, auf welchem das Brennmaterial durch die Schüröffnung *c* gelangt, *d* die auf dem ebenen Heerd zu beiden Seiten der Feuerung liegenden Muffeln, deren der hier abgebildete Ofen 20, ein Doppelofen also 40 enthält. Die Einrichtung des älteren, indess auch jetzt noch sehr häufig angewendeten Condensationsapparates ist aus (b) zu ersehen. Da er keine starke Hitze auszuhalten

b.



c.



hat, so ist er aus gewöhnlichem Thon gefertigt und findet seinen Platz in dem Raume vor den Muffeln und zwar haben

je zwei derselben einen solchen Raum gemeinschaftlich, welcher durch Pfeiler, die zugleich die Widerlager für die kleinen Vorlagegewölbe und das Ofengewölbe und die Kappe *g* abgeben, hergestellt wird; *r* die Vorlage, bestehend aus dem bis in die Muffel reichenden horizontalen Hals, dem Kopf mit der Oeffnung *o* und dem rechtwinklich nach abwärts gehenden Unterstücke, an welches sich die Tropfröhre *m* anschliesst. Letztere mündet in dem Tropfloche *n* aus, welches das Behältniss für das aus den Muffeln überdestillirte und durch die Tropfröhre abgetropfte Zink (Werkzink) bildet. Der in dem einen Grenzpfeiler belassene Raum *e* dient zum vorherigen Glühen (Tempern) derjenigen Muffeln, durch welche die beim Betriebe schadhaft gewordenen ersetzt werden sollen, der Raum *f* am anderen Ende zum Einsetzen eines Schmelzkessels, um das Werkzink umzuschmelzen. Im Ofengewölbe über den Muffeln befinden sich mehrere zur Ableitung des Feuers bestimmte Oeffnungen, der grössere Theil der Flamme tritt dicht über dem Heerdboden in die den Calciniröfen, Temperöfen und Schmelzkessel zuführenden Züge, dann aber durch die kleinen Schornsteine *h* ins Freie. Der Zutritt der Luft unter dem Rost wird durch geräumige Röschen *z* vermittelt, in welche Querrösschen *w* einmünden.

Die Muffeln werden entweder nur mit der Hand ohne Anwendung irgend einer Form gefertigt oder man bedient sich besonderer Schablonen. Die Dimensionen der Muffeln sind verschieden, die Länge geht von 2—2,5 Ellen, die Höhe von 20—24 Zoll, die Weite von 7—9 Zoll, übrigens sind diejenigen, welche sich an dem Ende des Ofens befinden, immer etwas länger als die in der Mitte. Nach ihrer Anfertigung werden sie längere Zeit allmälich getrocknet und endlich in Brennöfen gebrannt, aus welchen sie im glühenden Zustande in die Destilliröfen gebracht werden. Die Muffeln gelangen durch die Vorlagenräume in den Ofen; während des Betriebes sind diese Räume durch einen Ziegelversatz zwischen Muffeln und Pfeiler vom Heerdraum geschieden, der Vorsatz wird beim Einwechseln einer neuen Muffel entfernt und schnell wieder hergestellt. Nach dem Einbringen der Muffel versieht man die vordere offene Seite derselben, an welcher sich zu diesem Behufe zwei Vorsprünge befinden, mit einem so-

genannten Steg, an den unteren Theil wird die Thonplatte *q* angeschoben und mit Lehm gut angeklebt, in den oberen Theil kommt die Vorlage, für welche jener Steg die Unterlage abgiebt. Das Gemisch von Zinkerz und Reductionsmittel wird durch die Oeffnung *o* im Kopfe der Vorlage mittelst einer schmalen rinnenförmigen Kelle in die Muffel eingetragen, jene Oeffnung aber durch eine Thonscheibe geschlossen. Die Vorlagenräume sind mit Vorsetzthüren versehen, damit der Condensationsapparat nicht zu sehr abkühlen kann, in der Mitte dieser Thüre befindet sich eine Oeffnung, durch welche man sowohl den Hals der Vorlage reinigen kann wenn sich derselbe verstopft hat, als auch die Vorlagen durch Zutritt von Luft abzukühlen vermag, wenn sie zu heiss geworden sind.

Bei Beginn der Destillationsperiode geht viel Zinkoxyd mit über, welches bei einem Kadmiumgehalte der Erze besonders durch dieses Metall verunreinigt ist, nach Verlauf einer halben Stunde tritt das Niedertropfen des Zinks aus der Vorlage in die Tropflöcher ein, indess vergehen doch noch mehrere Stunden, ehe die Destillation in vollen Gang kommt. Am stärksten geht der Prozess im zweiten Drittheile der Destillationsperiode vor sich, dann nimmt er allmälich dergestalt ab, dass er nach 24 Stunden fast ganz aufhört. Die Vorlagen werden dann durch Wegnahme der Scheibe bei *o* geöffnet um mit einer kleinen eisernen Krücke die an den Wandungen der Vorlage hängengebliebenen Zinktropfen in die Tropfröhren zu scharren, durch welche sie in die Tropflöcher fallen. Das in denselben vorhandene Werkzink, welches durch Zinkoxyd, Kohlenstaub etc. verunreinigt ist, wird umgeschmolzen und in eiserne Formen *t* gegossen. Die erhaltenen Platten nennt man zum Unterschiede von dem ersten Produkte Kaufzink. Die sich hierbei ergebenden Schmelzabgänge und alle sonstigen zinkhaltigen Abfälle werden der nächsten Ladung für die Muffeln zugeschlagen.

Nach 2—3 Chargen räumt man die Rückstände aus den Muffeln nach Wegnahme der Thonplatte *q* aus. Zur schnellen Entfernung dieser glühenden Rückstände aus dem Arbeitsraume bringt man jetzt von jedem Vorlagenraume aus Kanäle, die in den Luftzuführungsröschen unter den Oefen ausmünden

und deren Lage in der Figur durch punktirte Linien angedeutet ist, an.

In einem Ofen der abgebildeten Art verarbeitet man in Oberschlesien in 24 Stunden 10 Ctr. gebrannten Galmei, welche etwa 15 Ctr. rohem Erze entsprechen, jede Muffel wird daher mit 50 Pfd. beschickt, die in Westphalen und Belgien üblichen grösseren Muffeln gestatten eine nicht unansehnliche Erhöhung des Beschickungsquantums.

Die Dauer einer Muffel ist sehr verschieden und schwankt zwischen 7 und 16 Wochen, die Vorlagen müssen öfters erneuert werden.

Die eben beschriebene ältere Einrichtung der schlesischen Oefen hat in der Neuzeit, besonders in Westphalen und Belgien, wo man von dieser Methode jetzt mehrfach Anwendung macht, nicht unwesentliche Veränderungen erfahren, welche eine Vergrösserung der Oefen, resp. Vermehrung der Muffelzahl derselben, eine angemessenere Abführung des Rauchs und der Flamme, sowie eine Verminderung desjenigen Verlustes an Zink, welcher durch Verbrennung des Metalls zu Oxyd in den offenen Tropflöchern entsteht, bezweckt haben. Eine bessere Abführung des den schlesischen Oefen aus den niedrigen Essen und Oeffnungen im Gewölbe entströmenden Rauchs hat man zunächst dadurch erreicht, dass man die abziehende Flamme in einem über dem Ofengewölbe hinführenden Kanale, welcher jene Essen und Oeffnungen mit einander ververbindet, nach einer hohen Esse leitet, oder noch zweckmässiger die Flamme zwischen den Muffeln durch abwärts in unter der Ofensohle befindliche Kanäle zieht und von hier zu den Essen führt, weil in letzterem Falle auch noch der mit Beschickung gefüllte untere Theil der Muffel von der Flamme getroffen wird. Die Anzahl der Muffeln hat man bei dieser veränderten Feuerung von 20 auf 32, ja selbst bis auf 36 und 40 erhöht. Auch hat man in neuerer Zeit mit Erfolg das Glasiren der Muffeln angewendet, um das Entweichen des Zinks durch deren Poren in der ersten Zeit der Destillation zu verhindern. Zur Vermeidung einer starken Bildung von Zinkoxyd, wie sie bei den offenen Tropflöchern der schlesischen Oefen wahrzunehmen ist, bedient man sich auf westphälischen und belgischen Hütten besonders construirter Vor-

lagen, deren Einrichtug aus Fig. 44 und 45 hervorgeht. Bei der in Fig. 44 abgebildeten Construction sammelt sich

Fig. 44.

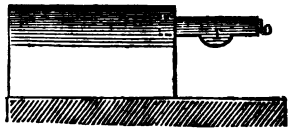
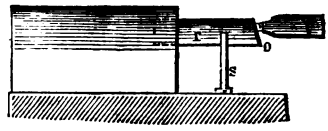


Fig. 45.



das Zink in der bauchigen Vertiefung der Vorlage *r* an, letztere ist bis auf eine kleine Oeffnung durch einen Thonpfropfen *o* geschlossen. Das flüssige Metall wird nach der Wegnahme des Pfropfens mit einer kleinen Kratze herausgezogen; auch hat man wohl etwas über dem tiefsten Punkte des Bauchs der Vorlage eine mit einem Thonpfropfen verschlossene Oeffnung angebracht, durch welche das Zink abgelassen werden kann, das bei einem Bleigehalte der Erze mit verflüchtigte und condensirte Blei bleibt am Boden des Bauchs zurück. Bei der Construction in Fig. 45 tritt das Zink in die durch die Neigung der Röhre nach der Aussenseite des Ofens erlangte Vertiefung an ihrer Mündung. Diese letztere wird durch eine Thonplatte *o* verschlossen, welche an ihrem unteren Theile eine kleine für gewöhnlich verschlossene Oeffnung zum Ablassen des Zinks hat. Oberhalb befindet sich eine 2 Zoll weite Oeffnung für den Austritt der Dämpfe. Letztere hat nach Aussen eine ringförmige Erhöhung und gestattet dadurch das Aufsetzen von Blechgefässen (alonges) für das Auffangen des Zinkstaubes. Zur Unterstützung der Vorlagen setzt man unter je 2 (in jede Ofenniesche) einen eisernen Bock. Die Vorlagenräume sind bei den oben beschriebenen Einrichtungen mit einer Vorsetzthür versehen, in deren oberen Theil Oeffnungen für die Mündungen der Vorlagen angebracht sind, welche letztere zugleich hierdurch mit gestützt werden, der untere Theil kann nach Erforderniss geöffnet oder geschlossen werden. —

Es ist nicht zu vermeiden, dass während der Destillation, ganz besonders aber bei Beginn derselben, weil hier die stärkste Entwicklung von Gasen stattfindet, Zink dampfförmig mit fortgerissen wird, welches bei den Oefen mit offenen Tropflöchern zu Zinkoxyd verbrennt und sich in diesen Räumen z. Th.

mit absetzt oder bei den zuletzt beschriebenen mehr geschlossenen Condensationsvorrichtungen in den auf die Mündungen derselben aufgesetzten Gefässen von Eisenblech sich als ein metallischer pyrophorischer Staub sammelt. Man giebt diese Produkte, in denen sich auch die in den Erzen enthaltenen fremden, flüchtigen Metalle, z. B. Kadmium, Arsen, Antimon vorzugsweise ansammeln, entweder in die Beschickung zurück und vertheilt so diese schädlichen Bestandtheile in einer grösseren Menge Zink oder man bedient sich zur Zugutemachung des Zinkstaubes des Montefiore'schen Ofens. Bei demselben ist von der Eigenschaft dieses Zinkstaubes Anwendung gemacht, durch Druck bei einer Temperatur, welche der Schmelzhitze des Zinks entspricht, sich zu Metall zu vereinigen. Die Operation geschieht in einem circa 2 Fuss hohen, stiefelähnlich geformten thönernen Apparat, in dessen vertikal stehenden cylindrischen Theil der Zinkstaub (etwa 40 Pfd.) oben eingegeben wird, nachdem vorher die an der Spitze des Fusses befindliche Oeffnung mittelst Lehm verschlossen ist. Eine Anzahl solcher Apparate stehen in 2 Reihen nebeneinander über einer gemeinschaftlichen Feuerung. Nach dem Laden der Röhren setzt man auf den Zinkstaub einen an einer eisernen Stange befestigten cylindrischen Thonkörper und presst nach zwei- bis dreistündigem Erwärmen durch Drehen und Drücken mittelst dieses Stempels das Zink aus, welches an der Spitze abgelassen wird. So anerkannt vortheilhaft dieser Apparat in Bezug auf das Ausbringen an Zink aus dem Zinkstaub auch ist, so tritt seiner Anwendung bei unreinen Erzen aus dem oben angeführten Grunde doch der Uebelstand entgegen, dass das ausgebrachte Zink zu den meisten Zwecken unbrauchbar ist.

Das bei Anwendung der schlesischen Methode erhaltene Zink wird, sobald man sich der älteren Vorlagen mit offenen Tropflöchern bedient, wegen seiner unregelmässigen Gestalt und Verunreinigung durch Zinkoxyd durchgängig umgeschmolzen und nur da, wo man die neueren Vorlagen anwendet und besonders reine Erze hat, gelangt das abgelassene Zink ohne Weiteres nach dem Giessen in Formen in den Handel. Das Umschmelzen, bei welchem zugleich durch ein- bis zweistündiges ruhiges Stehenlassen des geschmolzenen Metalls

dem specifisch schwereren Blei Gelegenheit gegeben wird, sich von dem Zink zu separiren, erfolgt am zweckmässigsten in thönernen Kesseln, da das in den früher allgemein üblichen eisernen Kesseln umgeschmolzene Zink wegen eines aufgenommenen Eisengehaltes zum Verwalzen nicht recht tauglich ist.

Bei der bedeutenden Flüchtigkeit und Oxydirbarkeit des Zinks sind beträchtliche Metallverluste bei seiner Darstellung unausbleiblich, man bringt daher bei der Muffeldestillation auf belgischen und westphälischen Hütten, aus den circa 45—50 procentigen Erzen, welche man dort verarbeitet, höchstens drei Viertheile des durch die Analyse ermittelten Zinkgehaltes der Erze aus, in Oberschlesien aber bei den dortigen durchschnittlich 20 procentigen Erzen nur reichlich zwei Drittheile. Der Brennmaterialverbrauch berechnet sich auf den letztgenannten Hütten zu 15—16 Ctr. Steinkohlen per Ctr. Zink, bei den belgischen Hütten in den oben erwähnten grösseren und vervollkommneteren Oefen aber auf circa die Hälfte.

Belgische Destillationsmethode*).

Die Einrichtung eines belgischen Zinkofens ist aus Fig. 46 a und b zu ersehen, beides vertikale, rechtwinklich gegeneinanderstehende Durchschnitte nach *AB* und *CD*. *r* der Rost, *f* das Schürloch, *k* Vorsprünge in der Rückwand des Ofens, auf denen die cylindrischen Röhren *a* mit ihrem geschlossenen Ende auflagern, der vordere Theil ruht, wie in Fig. 47 in etwas grösserem Maassstabe dargestellt ist, auf dem Steine *i*, welcher in seiner Längenrichtung durch eine Eisenplatte *s*, an den Seiten aber durch den Stein *p* unterstützt wird. Bei den oberen Reihen gestattet die geringere Hitze die Unterstützung blos mittelst Gussplatten zu bewerkstelligen, *k* Abzugskanäle für die Flamme. Zwei oder vier solcher Oefen sind immer an einander gebaut und haben dann eine in der Mitte stehende gemeinschaftliche Esse.

---

*) Ann. d. min. 4. sér. livr. 1 de 1844 p. 165. 2. livr. de 1844 p. 227. Bergwfr. X., 245. 264. 273. Berg- und hüttenm. Zeitg. 1859. Nr. 44 und 46; 1860. Nr. 1, 4, 5 und 10.

Fig. 46 a und b.

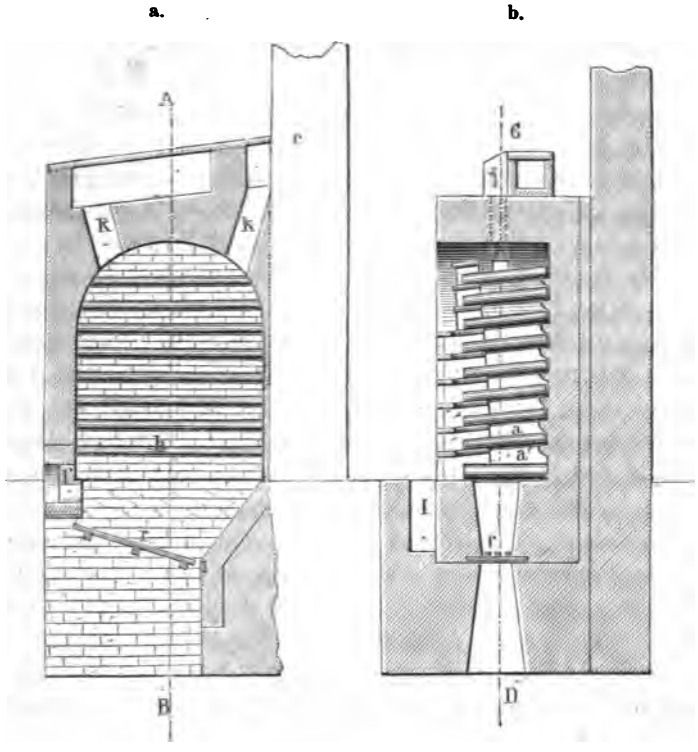
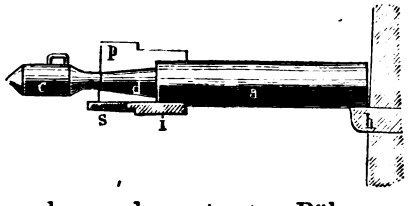


Fig. 47.



Auch die belgischen Oefen haben im Laufe der Zeit wesentliche Veränderungen erfahren. Während ein solcher Ofen früher weit weniger Röhren fasste, baut man deren jetzt meist zu 61 Röhren oder mit Einrechnung der untersten Röhren *a'* (Fig. 46 b) zu 69. Diese letzteren werden jedoch als sogenannte Protecteur's nur zum Schutze für die übrigen Röhren gegen die directe heftige Einwirkung der Flamme auf dieselben eingesetzt aber nicht beschickt. Bei den älteren Oefen war der Raum in welchem die Röhren liegen von dem Feuerungsraume durch ein flaches Gewölbe mit Oeffnungen

getrennt, durch welche die Flamme sich drängen musste, anstatt dass sie wie jetzt unmittelbar an die Röhren trat.

Die Röhren werden entweder mittelst offener Formen und Handarbeit gefertigt oder man stellt sie auch jetzt auf manchen Hütten durch Bohrmaschinen dar, ihre Länge ist gewöhnlich 1,1 Met. mit 15 Centim. Weite und etwa 4 Cent. Wandstärke.

Der Galmei wird nur im feingemahlenen Zustande angewendet und erfolgt das Mahlen am häufigsten auf sogenannten Kollermühlen, bei welchen zwei gusseiserne Walzen um eine stehende Welle in verschiedenen Kreisen auf einer Eisenplatte laufen. Das Pulver wird unterZusatz von etwas Wasser mit der Kohle (circa 50 Proc.) gut gemengt und das Gemenge täglich zweimal in die Röhren gebracht, nachdem die Vorlagen *d* (Fig. 47) abgenommen und die Rückstände von der früheren Ladung herausgezogen worden sind; diese Rückstände fallen in den Kanal *l* (Fig. 46 b), von wo sie wegtransportirt werden. Nach Beendigung des Ladens befestigt man durch Unterschieben eines Stück Ziegels und nachheriges Verschmieren mit Lehm in der Mündung der Röhren die Vorlagen, auf welche schliesslich beim stärkern Entwickeln der Zinkdämpfe die für das Auffangen des Zinkstaubes bestimmten Blechgefässe (Alonges) *c* (Fig. 47) gesetzt werden. Nach Verlauf von 6 Stunden haben sich die meisten Vorlagen mit flüssigem Zink gefüllt und werden dann vom Arbeiter mittelst einer kleinen Kratze entleert; vor dem Räumen und Wiederbeschicken geschieht dies dann von Neuem.

Die vier untersten Röhrenreihen erhalten mehr Beschickung als die oberen, weil sie ungleich stärker erwärmt werden, für erstere rechnet man circa 12 Kilogr., für die oberen dagegen nur 7—8 Kilogr. auf das Stück. Ausserdem giebt man auch meist in die oberen weniger reiche Erze und besonders solche, die durch ihre mehr basische Beschaffenheit die Röhren in der stärkeren Hitze des unteren Ofenraumes sehr angreifen würden und ladet ferner in die oberen Röhren die verschiedenen Nebenprodukte oder Abfälle, welche bei hohem Zinkgehalte gewöhnlich nur einer geringen Hitze zu ihrer Reduction bedürfen, wie z. B. die Rückstände von der Zugutemachung des Zinkstaubes im Montefiore'schen Ofen oder diesen Staub selbst, wenn man wegen Unreinheit der Erze

von dieser Methode keinen Gebrauch machen will. Der Aufgang an Röhren, die man in neuerer Zeit ebenfalls wie die Muffeln mit Vortheil glasirt hat, berechnet sich täglich bei einem Ofen zu 3—5 Stück.

Zu Moresnet am Altenberge bei Aachen können in einem Ofen der oben abgebildeten Art während 24 Stunden, also bei zweimaliger Beschickung, durchschnittl. 1200 Kilogr. Erz, aus denen man bei einem mittleren Zinkgehalte desselben von 50 Proc. 450—470 Kilogr. Zink incl. des im Zinkstaub befindlichen ausbringt, verarbeitet werden. Man verliert sonach von 100 Th. Zink 22—25 Th. von denen ungefähr die eine Hälfte auf die Rückstände kommt, während die andere verflüchtigt ist. Der Verbrauch an Feuerungsmaterial beträgt bei einem solchen Ofen in 24 St. durchschnittl. 36 preuss. Scheffel Steinkohle, excl. circa 12 Scheffel Reductionskohle, so dass auf 1 Th. Zink etwa 6—7 Th. Feuerungskohle kommen. —

Bei einer Gegenüberstellung der Ergebnisse beider eben beschriebenen Destillationsmethoden, der schlesischen und belgischen, können natürlich die in Schlesien erhaltenen Resultate nicht ohne Weiteres mit denen der Röhrendestillation in Belgien verglichen werden, da die schlesischen Hütten unter minder günstigen Verhältnissen (ärmere Erze und von weniger guter Beschaffenheit, magere, nicht stark flammende Kohle etc.) zu arbeiten genöthigt sind, als die in Belgien nach belgischem System arbeitenden Werke. Die schlesische Methode ist ohne Zweifel einer allgemeineren Anwendung fähig, als die belgische, und dass sie unter günstigeren Umständen als am Orte ihres Ursprungs sich vollkommener zu entwickeln vermag, beweisst ihre Concurrenz in Belgien mit dem dort üblichen System. Denn vergleicht man nach Thum (a. a. O.) die bei den belgischen Hütten sich ergebenden Resultate beider Methoden mit einander, so ergeben sich dort bei denselben Erzen und unter gleich günstigen Verhältnissen der Beschaffung von Kohle und Thon nahezu dieselben Darstellungskosten des Zinks. Der Verbrauch an Kohle bleibt zwar immer bei dem schlesischem System höher als bei dem belgischen, diess wird jedoch durch den Mehrverbrauch von Thon bei dem letzteren im Vergleich zum ersteren wieder ausgeglichen. Ebenso steht dem grösseren täglichen Durchsetzquantum eines belgischen

Ofens an Erz und die dadurch erreichte verhältnissmässig grössere Zinkproduction, die längere Dauer der Ofencampagnen bei einem schlesischen Ofen, sowie die weniger schwierige Arbeit bei dem letzteren gegenüber.

Englische Destillationsmethode.

Bei dieser früher in England häufig angewendeten, dagegen in neuerer Zeit durch Einführung belgischer oder schlesischer Oefen fast gänzlich verdrängten Methode kommt der Galmei oder die geröstete Blende in Tiegel, welche auf dem Heerde eines nach Art der Glasöfen (Bd. 1. S. 217, Fig. 59) construirten und wie diese mit einem grossen konischen Mantel überbauten Ofens im Kreise stehen. Der Boden der circa 4 Fuss hohen Tiegel hat in der Mitte eine Oeffnung, aus welcher die Zinkdämpfe in die angefügte, nach abwärts gehende Verdichtungsröhre treten. Das Eintragen der Beschickung erfolgt durch eine im Deckel befindliche Oeffnung, welche so lange offen bleibt, bis eine vom Zink herrührende grünliche Färbung der Flamme eintritt. Die Oeffnung wird dann mit einer Thonplatte geschlossen, die aus Eisenblech bestehende Verdichtungsröhre in die untere Bodenöffnung des Tiegels hineingeschoben und unter diese Röhre das zur Aufnahme des Metalls bestimmte Gefäss gestellt, in welches man Wasser giesst, um das Umherspritzen der niederfallenden Zinktropfen zu verhüten. Die untere Oeffnung der Tiegel ist von Anfang mit einem Holzpflock verschlossen, welcher bald verkohlt und so die Zinkdämpfe durchlässt, jedoch das Herausfallen der Beschickung aus dem Tiegel verhindert. Während der Destillation muss die Röhre öfters mit einem rechtwinklich gebogenen, glühend gemachten Eisen gereinigt werden. Um die Tiegel nach beendigter Destillation auszuleeren, nimmt man das Verdichtungsrohr weg, stösst den Kohlenpropfen im Tiegelboden heraus und befördert durch Hin- und Herbewegen des Tiegels die Räumung. Soll die Röhre wieder befestigt werden, so wird der Kranz, mit welchen sie oben versehen ist, mit Thon belegt und an den Tiegelboden fest angedrückt.

Der Verbrauch an Feuerungskohle ist bei dieser Methode enorm, da auf 1 Th. Zink gegen 25 Th. Kohle aufgehen, dagegen sind die Thongefässe von langer Dauer.

In Kärnthen und im Banate bediente man sich früher einer Destillationsmethode (der sogenannten Kärnthner oder süddeutschen Methode), welche Aehnlichkeit mit dem englischen Verfahren hat, nur dass man statt der Tiegel in Reihen aufgestellte, vertikal stehende Röhren anwendete, die durch die Flamme eines seitwärts liegenden Feuerungsraumes erhitzt wurden. Man hatte Oefen zu 144, ja sogar zu 256 Röhren. Die gefüllten Röhren wurden mit dem offenen Ende auf Oeffnungen im Heerde gestellt, das Herausfallen der Beschickung aber durch Holzkohle, mit welcher man diese unteren Mündungen der Röhren verstopfte, verhindert.

Nach beendigter Destillation wurde der Ofen geschlossen und blieb zur Abkühlung stehen, worauf man die Röhren sämmtlich aus dem Ofen nahm, schadhaft gewordene ergänzte, alle von Neuem wieder füllte und einsetzte. Wegen ihrer Unvollkommenheit soll diese Methode nicht mehr in Anwendung stehen.

Andere Zinkgewinnungsmethoden.

Die nicht unbedeutenden Kosten, welche mit der Darstellung des Zinks in Gefässöfen verbunden sind und die Verhüttung sehr armer Erze nicht zulassen, sowie die erheblichen technischen Schwierigkeiten, die sich der Zugutemachung mancher Zinkerze durch die bis jetzt bestandenen Methoden entgegenstellen, haben mehrfach zu Vorschlägen und Versuchen Veranlassung gegeben, die Verarbeitung solcher Erze in Schachtöfen erfolgen zu lassen oder sich bei ihrer Verarbeitung des nassen Weges mit zu bedienen.

Die vorgeschlagenen Oefen ähneln entweder in der Hauptsache den Eisenhohöfen, werden auch wie diese mit Brennmaterial und Erz beschickt und sind dann bei geschlossener Gicht in gewisser Höhe über dem Rost mit Abzugskanälen oder Röhren zur Abführung des dampfförmig gewordenen Zinkes versehen, welche in besondere gemauerte oder eiserne Condensationsapparate ausserhalb des Ofens ausmünden, oder das Brennmaterial wird bei diesen Oefen in einem besonderen Schacht in Kohlenoxydgas umgewandelt und letzteres durch das in einem daneben liegenden zweiten Schacht befindliche Erz geleitet, die entstandenen Zinkdämpfe aber ebenfalls

seitwärts in einem Recipienten aufgefangen. Die Eigenschaft des dampfförmig gewordenen Zinks indess, sich bei Gegenwart von Luft und Kohlensäure sofort wieder zu oxydiren, sowie seine grosse Flüchtigkeit haben der Anwendung solcher Oefen so grosse Schwierigkeiten entgegengestellt, dass man bis jetzt mit keinem der vorgeschlagenen und zur Ausführung gekommenen Apparate den Zweck erreicht hat oder wenigstens über das Stadium der Versuche hinaus gelangt ist*).

Der Anwendung von Säuren bei der Zugutemachung von Zinkerzen oder von deren Verarbeitung auf trocknem Wege herrührenden zinkhaltigen Produkten ist jedenfalls noch eine Zukunft vorbehalten, obwohl man sich auch hier bis jetzt nur auf Versuche beschränkt hat. Die angewendeten Methoden gehen darauf hinaus, unter Benutzung von Salzsäure oder Schwefelsäure, Chlorzink oder Zinkvitriol zu bilden und diese Salze entweder für sich zu verwenden oder auf Zinkoxyd, resp. Zink zu verarbeiten. Bei Darstellung von flüssigem verkäuflichem Chlorzink wird ein etwaiger Eisengehalt der Lösung durch Zusatz von Zinkoxyd entfernt und diese bis zu einem specifischen Gewicht von circa 1,6 eingedampft. Für Rückstände von der Destillation in Muffeln ist von Montefiore eine Verbindung des nassen und trocknen Weges empfohlen worden, Derselbe übergiesst solche Rückstände mit concentrirter Salzsäure, lässt unter öfterem Umschaufeln einige Zeit lang stehen und destillirt das entstandene Chlorzink in Muffeln ab. Aus dem Chlorzink lässt sich auch das Zink als Oxyd leicht abscheiden. Bei Anwendung von Schwefelsäure muss, da der Zinkvitriol nur sehr beschränkte Verwendung hat, eine Zersetzung desselben vorgenommen werden, es kann diess entweder durch schwaches Glühen des calcinirten Salzes mit Kohle geschehen, wobei Zinkoxyd entsteht ($2\,\dot{Z}n\,\bar{S} + C = 2\,\dot{Z}n, 2\,\tilde{S}, \tilde{C}$) oder dadurch, dass das calcinirte Salz unter Zu-

*) Ueber die am Oberharz ausgeführten Versuche s. Kerl, Oberharzer Hüttenprozesse 1852. S. 213. Ueber den von Bromann beschriebenen Lesoinne'schen Ofen s. Berg- und hüttenm. Zeitg. 1851. S. 385, 1860. S. 395. Ueber die Methode von Müller und Lencauchez s. Berg- und hüttenm. Zeitg. 1861. S. 311, sowie 1862 S. 324.

satz von Kalk und Kohle destillirt und Zink dargestellt wird; es bleibt hierbei Schwefelcalcium im Rückstande.

Anwendung des Zinks. Das Zink erleidet eine beträchtliche Anwendung in der Technik. Nachdem man früher kaum eine andere Verwendung desselben als zu Messing kannte, wird es jetzt in der ausgedehntesten Weise als Gussmaterial sowohl, als auch in Blechform benutzt. Ein nicht unbeträchtlicher Verbrauch findet ferner durch seine Anwendung bei galvanischen Batterien statt. Als Oxyd oder Zinkweiss (welches man im Grossen dadurch erhält, dass man metallisches Zink in thönernen Gefässen, durch welche ein Luftstrom geleitet wird, verbrennt und das mit dem Luftstrom entweichende Oxyd in Condensationskammern sammelt), hat es dem Bleiweiss mit Erfolg Concurrenz gemacht. Von den Salzen des Zinks finden nur das Chlorzink und der Vitriol Verwendung. Des Chlorzinks bedient man sich besonders zum Conserviren des Holzes und in manchen Fällen anstatt der Schwefelsäure in den Gewerben, der Vitriol hat eine beschränkte Verwendung in der Medicin, Zeugdruckerei etc.

Gewinnung des Cadmiums*).

Die Gewinnung des Cadmiums, welche bei der sehr geringen Verwendung dieses Metalls nur auf sehr wenig Zinkhütten in Oberschlesien betrieben wird, ist innig mit der Darstellung des Zinks verbunden, da das Cadmium beinahe nur in den Zinkerzen angetroffen wird und bei der Zugutemachung derselben sich auch ganz ähnlich wie das Zink verhält. Der Gehalt der Zinkerze an diesem Metall ist sehr verschieden, im schlesischen Galmei z. B. sollen bis zu mehreren Procenten enthalten sein, die Oberharzer braune Zinkblende enthält 0,35 bis 0,58 Proc., die Freiberger schwarze Zinkblende 0,15 bis 0,35 Proc.

Bei der Destillation cadmiumhaltiger Zinkerze geht das Cadmium wegen seiner grösseren Flüchtigkeit vorzugsweise in dasjenige Zinkoxyd mit über, welches sich in den ersten 3 — 4 Stunden der Destillation absetzt und sich deshalb durch

*) Erdmann's Journ. f. ök. Chem. I. 342. Karsten's Arch. 2. R I. 411. Ann. d. min. 4. sér. II. 31. Bergwerksfr. VII. 117.

seine bräunlich gelbe Farbe auszeichnet. Dieses Oxyd giebt das Material für die Cadmiumgewinnung ab. Man mengt dasselbe mit Kohle und erhitzt das Ganze in Muffeln, welche, um eine zu hohe Temperatur dabei zu vermeiden, in dem durch die abziehende Flamme erhitzten, zur Seite des Destillationsofens liegenden Galmeibrennofen eingesetzt werden. Als Vorlage dient ein eisernes Rohr, in demselben sammelt sich das Cadmium als metallischer Staub, gemengt mit Zink und Zinkoxyd. Dieser Staub wird auf gleiche Weise in kleinen cylindrischen eisernen Retorten einer fractionirten Destillation unterworfen, das Cadmium aber endlich unter einer Talgdecke eingeschmolzen und in Form von Stängelchen gegossen.

Auch mit Hülfe des nassen Weges*) lässt sich aus cadmiumhaltigen Zink und Zinkstaub das Cadmium leicht dadurch gewinnen, dass man diese Produkte mit verdünnter Salzsäure behandelt. Das Zink löst sich zunächst in Säure, während das Cadmium, so lange Zink im Ueberschuss da ist, ausgefällt wird. Man sucht den Rückstand (welcher bei bleihaltigen Produkten auch sämmtliches Blei enthält) an Cadmium möglichst anzureichern und destillirt letzteres endlich ab.

Nickel.

Eigenschaften. Das Nickel hat eine beinahe silberweisse Farbe, starken Glanz und ist weniger schwierig schmelzbar als das Kobalt. Es lässt sich leicht zu dünnem Blech und Draht verarbeiten. Das specifische Gewicht des durch Wasserstoff reducirten Metalls ist von Rammelsberg zu 8,97—9,26 gefunden worden. Es wird vom Magnet fast ebenso stark als das Eisen angezogen und wird selbst magnetisch. Es ist weniger leicht oxydirbar als Kobalt und wird aus seinen Oxyden sehr leicht reducirt. Salzsäure und Schwefelsäure lösen es nur träge, Salpetersäure aber leicht.

*) Berg- und hüttenm. Zeitg. 1862. S. 307.

Von den Nickelerzen und dem Probiren derselben.

Erze. Die Erze, welche besonders zur Darstellung des Nickels benutzt werden, sind:

Rothnickelkies (Kupfernickel) Ni^2As mit 43,5 Proc. Nickel, selten frei von geringen Mengen von Kobalt, Eisen Schwefel.

Weissnickelkies (Chloanthit) Ni As mit 27,8 Proc. Nickel und gewöhnlich denselben Beimengungen wie das vorige Erz, ferner die nickelhaltigen Abänderungen des Speiskobalts, in denen zuweilen mehr Nickel als Kobalt enthalten ist.

Nickelglanz und zwar besonders Arsennickelglanz, weniger der isomorphe seltnere Antimonnickelglanz. Ersterer ist von sehr verschiedener Zusammensetzung, die Verbindung von der Formel $\ddot{N}i + Ni\,As$ enthält im reinsten Zustande 35,1 Proc. Nickel, die unter dem Namen Amoibit und Gersdorffit bekannten Abänderungen bestehen wahrscheinlich aus isomorphen Mischungen von Einfach Schwefelnickel und Einfach Arsennickel, ihr Gehalt an Nickel schwankt zwischen 26,1 und 38,4 Proc. der reine Antimonnickelglanz $\ddot{N}i + Ni\,Sb$ enthält 27,6 Proc. Nickel, zuweilen ist auch Ni As darin.

Nickelhaltiger Magnetkies.

Andere nickelhaltige Verbindungen, wie z. B. Antimonnickel, Haarkies, Kobaltnickelkies, Nickelwismuthglanz, Nickelocker begleiten oft die genannten Erze und gelangen dadurch mit zur Verarbeitung. Als geeignetes Material für die Nickelgewinnung sind endlich auch die bei manchen Hüttenprozessen fallenden nickelhaltigen Arsenverbindungen oder Speisen anzusehen.

Probirverfahren. Das Nickel kann auf trocknem und nassem Wege bestimmt werden. Der trockene Weg verbindet Kürze mit Genauigkeit und gestattet auch gleichzeitig die Bestimmung des in den Nickelerzen fast stets enthaltenen Kobalts, dagegen wird das Verfahren bei Gegenwart von Kupfer weniger sicher und ist bei dem Vorhandensein erheblicher Mengen dieses Metalls zur genauen Bestimmung des Nickels nicht mehr geeignet. Für letzteren Fall sind ganz besonders die Methoden auf nassem Wege zu empfehlen.

Bestimmung auf trocknem Wege. Das hierbei anzuwendende, von Plattner*) angegebene Verfahren beruht darauf, dass man in einer Verbindung von Arsenmetallen des Eisens, Kobalts**) und Nickels, welche entweder als solche in der Probesubstanz bereits vorhanden oder durch besondere Vorarbeiten erst gebildet werden, das Arseneisen und Arsenkobalt als die leichter oxydirbaren Verbindungen durch ein oxydirendes Schmelzen auf einem flachen Thonscherben in der Muffel eines Probirofens mittelst Borax verschlacken kann, so dass man, wenn die Substanz frei von Kupfer ist, zuletzt nur eine in Bezug auf ihre stöchiometrische Zusammensetzung constante Verbindung von Nickel und Arsen zurück behält, aus welcher sich der Gehalt an reinem Nickel berechnen lässt. Da bei dieser Probe gleichzeitig auch eine quantitative Bestimmung des vorhandenen Kobalts erfolgen kann, so soll bei der nachstehenden kurzen Beschreibung des Verfahrens mit darauf Rücksicht genommen werden.

Von Mineralien und ebenso Produkten, welche hauptsächlich aus Arsennickel mit mehr oder weniger Arsenkobalt und Arseneisen bestehen, übrigens aber frei von Kupfer und erdigen Gemengtheilen sind, wird 0,5 Probirctr. kleine Stücke in Papier eingewickelt, auf einem bereits in der Muffel stehenden, je nach der Menge der zu verschlackenden Metalle mit 10 — 30 Pfd. Borax versehenen, fast bis zum Weissglühen erhitzten Gaarscherben eingeschmolzen und bei geschlossener Muffel rasch zum Treiben gebracht, hierauf aber bei geöffneter Muffel so lange im Treiben erhalten, bis bei richtig innegehaltener Temperatur die Bildung von Oxydhäutchen auf der Oberfläche des Korns aufhört und eine Entwicklung von Arsendämpfen beginnt. Der Scherben wird sofort herausgenommen, rasch abgekühlt und das Korn von seinem überschüssigen Arsengehalt dadurch befreit, dass man dasselbe entweder auf einer Kokescapelle oder in einem kleinen, mit Kohle ausgefütterten und damit angefüllten, bedeckten Thon-

*) Beitrag zur Erweiterung der Probirkunst. Freiberg 1849.

**) Beide Metalle, Eisen und Kobalt, sind fast stets in den Nickelerzen vorhanden, sowie Eisen und Nickel häufig das Kobalt begleiten.

tiegel in der Muffel so lange im Schmelzen erhält, bis man keine Dämpfe von Arsen mehr wahrnimmt. Das Korn besteht jetzt aus einer constanten Verbindung von Co^4As, Ni^4As, deren Gewicht bestimmt wird. Die Abscheidung des Kobalts erfolgt ganz ähnlich wie die des Eisens und ist beendet, wenn sich das blanktreibende Korn mit einem Häutchen (von basisch arsenigsaurem Nickeloxydul) überzieht. Der Gewichtsverlust des nur noch aus Ni^4As bestehenden Korns ist Co^4As, welches mit 62 Proc. Kobalt in Rechnung gebracht wird, während sich aus dem Gewichte des Korns der Nickelgehalt ergiebt, die Verbindung Ni^4As wird zu 61 Proc. Nickelgehalt angenommen. Bei Gegenwart von erdigen Gemengtheilen muss die Schmelzung eines Probircentners Erz mit schwarzem Fluss und Borax in der Tute vorausgehen, das erhaltene Korn wird dann wie oben behandelt.

Ist das Nickel an Schwefel gebunden oder enthalten die Arsenverbindungen noch Schwefelmetalle (besonders Cu), wie diess gewöhnlich bei Bleispeisen der Fall ist, so muss eine sehr vollständige Röstung erfolgen, die geröstete Probe wird dann mit 1 Ctr. Arsen gemengt und zur Bildung von Arsenmetallen in einer bedeckten Tute in der Muffel oder im Windofen kurze Zeit erhitzt, hierauf aber nach Zusatz von schwarzem Fluss und Borax in der Tute zusammengeschmolzen. Bei Gegenwart von Blei und Wismuth*) muss man zur Abscheidung desselben einen Zusatz von 10—25 Pfd. Eisendraht geben. Die Arsenmetalle werden von dem zur Seite ausgeschiedenen Blei oder Wismuth getrennt und wie früher angegeben, weiter behandelt. Bei Gegenwart von Kupfer resultirt nach der Abscheidung des Kobalts ein Korn von Ni^4As und Cu^6As. Die Trennung dieser beiden Verbindungen durch ein weiteres Verschlacken des Arsennickels und Zurückbehalten von Cu^6As (mit 71,7 Proc. Cu), welches durch längeres Schmelzen auf einer Kokescapelle von seinem Arsengehalte befreit wird und den Gehalt von Kupfer angiebt, ist nicht zu empfehlen, da man hierdurch, wegen der stattfindenden Verschlackung von Kupfer, ein un-

*) Bei Wismuth müssen wegen der Sprödigkeit desselben 10—20 Pfd. Blei zugesetzt werden, das Uebergewicht giebt den ungefähren Wismuthgehalt an.

genaues Resultat erhält. Genauer, aber immer auch nur bei geringeren Gehalten von Kupfer zu empfehlen, ist der Zusatz eines gewogenen Goldkorns bei Beginn der Verschlackung des Arsennickels. Das Kupfer wird hierdurch weit mehr vor Verschlackung geschützt, es bleibt endlich eine Legirung von Gold und Kupfer zurück, aus welcher sich zunächst der Kupfergehalt und durch Berechnung desselben auf Arsenkupfer, der Arsennickel-, resp. Nickelgehalt herausstellt.

Die Nickel- und Kobaltprobe mittelst des Löthrohres*) ist auf dieselben Reactionen gegründet, wie die eben beschriebene Muffelprobe; bei einiger Uebung gewährt diese Löthrohrprobe sehr grosse Genauigkeit, da sich die dabei zu berücksichtigenden Erscheinungen sehr sicher und bequemer als bei der Muffelprobe wahrnehmen lassen. Von reinen Arsenverbindungen wird 0,1 Grm. (1 Ctr.) ohne Weiteres mit 50 Mllgr. Soda und 15 Mllgr. Boraxglas in einer Vertiefung auf Kohle wie bei der Kupferprobe S. 150, zusammengeschmolzen, das Korn unter Berücksichtigung derselben Erscheinungen, wie bei der Muffelprobe, durch Schmelzen mit Borax auf Kohle von einem etwaigen Eisengehalte befreit, das überschüssige Arsen durch vorsichtiges Schmelzen des Korns auf Kohle fortgeschafft und hierauf das Kobalt verschlackt. Die Berechnung erfolgt in derselben Weise wie bei der Muffelprobe. Geschwefelte Verbindungen müssen erst, nach Seite 51, geröstet und dann zur Verwandlung in Arsenmetalle mit der gleichen Menge Arsen in einem Thontiegelchen geglüht und endlich unter Zusatz von Fluss- und Reductionsmittel ganz nach dem beim Wismuth, S. 19, mitgetheilten Verfahren geschmolzen, auch zur Abscheidung von etwa vorhandenem Blei oder Wismuth ein Zusatz von Eisen und Silber wie dort gegeben werden. Oxydirte Substanzen behandelt man wie geröstete. Bei einem Kupfergehalte der Probe wird wie unter der Muffel mit dem ausgewogenen Korn von Arsennickel und Arsenkupfer ein Goldkorn von 60—80 Millim. Gewicht zusammengeschmolzen und das Verschlacken des grössten Theils des Nickels durch Phosphorsalz, nicht durch Borax bewirkt, und nur die letzten Antheile des Nickels durch Borax getrennt. Bei bedeutenderem

*) Plattner, Probirkunst mit dem Löthrohr. 1853. S. 654.

Kupfergehalte ist aber auch hier die Trennung auf nassem Wege vorzuziehen. Das Korn wird zu dem Ende in einem Gemisch von etwa 3 Thln. verdünnter Schwefelsäure und 1 Th. Salpetersäure in der Wärme gelösst, und aus der Lösung Kupfer und Arsen durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, das Nickel durch Aetzkali gefällt und nach dem Abfiltriren und Trocknen unter Zusatz von etwas Soda, Borax und eines Goldkorns auf Kohle reducirt. Der Gewichtsüberschuss des Goldes zeigt den Nickelgehalt an.

Bestimmung auf nassem Wege. Bei der Untersuchung eines Nickelerzes oder Produktes auf nassem Wege kommt besonders die Trennung des Nickels von dem fast niemals fehlenden Kobalt in Betracht, da die übrigen Bestandtheile nach allgemein bekannten analytischen Methoden abgeschieden und bestimmt werden können. Eine sichere und einfache, daher besonders empfehlenswerthe Trennungsmethode beider Oxyde ist folgende: Die möglichst concentrirte und mit Kali neutralisirte Lösung beider Oxyde wird mit einer concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Kali vermischt, mit Essigsäure sauer gemacht und 24 Stunden stehen gelassen. Der gelbe Niederschlag von salpetrigsaurem Kobaltoxyd-Kali wird abfiltrirt, mit Chlorkaliumlösung ausgewaschen, in Salzsäure gelöst und das Kobalt durch kaustisches Kali gefällt.

Die Unsicherheit der Nickelprobe auf trocknem Wege bei Anwesenheit von Kupfer macht in solchen Fällen bei genauen Bestimmungen die Anwendung des nassen Weges nothwendig. Von Künzel*) ist ein einfaches Titrirverfahren für Kupfer und Nickel angegeben worden. Die vom Eisen (entweder durch Kochen mit essigsaurem Natron, Digeriren mit kohlensauren Baryt oder blos durch Ammoniak) befreite Lösung beider Metalle wird stark mit Ammoniak versetzt, zum Kochen erhitzt und so lange unter Umschütteln mit einer sowohl für Kupfer als auch für Nickel in der nachstehend erwähnten Weise titrirten Schwefelnatriumlösung versetzt, bis die Metalllösung nicht mehr Schwefelzink, welches hierbei als Indicator dient und zu diesem Behufe im noch

*) Erdm. Journ. Bd. 88 (1863) S. 486.

feuchten Zustande als dünne Schicht auf Papier ausgebreitet sich befindet, bräunt. Die verbrauchten Cubikcentimeter Schwefelnatriumlösung ergeben den Kupfergehalt. Man fährt jetzt fort zu der noch das Nickel enthaltenden Lösung Schwefelnatriumlösung zuzusetzen, bis erstere eine Spur freies Schwefelnatrium enthält, man findet diess dadurch, dass die Lösung eine ammoniakalische Silberlösung, deren man sich hierbei als Indicator bedient, bräunt. Aus den zur Nickelfällung verbrauchten Cubikcentimetern Schwefelnatriumlösung ergiebt sich der Nickelgehalt.

Umständlicher ist die von Dewilde*) angegebene Bestimmungs-Methode, welche auf die Reducirbarkeit des Kupferoxyds durch Traubenzucker basirt ist.

Gewinnungsmethoden des Nickels.

Die in der Natur vorkommenden Nickelverbindungen sind in ganz reinem Zustande nur selten das Material aus dem das Nickelmetall gewonnen wird, weit häufiger kommen sie mit anderen Erzen oder erdigen Gemengtheilen zusammen vor, so dass der Darstellung des Metalls Ansammlungs- und Concentrationsschmelzungen vorausgehen müssen. Als Ansammlungsmittel dienen bei Erzen in denen das Nickel als Schwefelverbindung — fast immer mit anderen Schwefelmetallen, namentlich Schwefeleisen und Schwefelkupfer — vorkommt, das Schwefeleisen, bei arsenikalischen Erzen das vorhandene oder sich bildende Arseneisen. Das Produkt, in dem einen Falle Stein, in dem andern Speise, wird concentrirt und entweder mittelst des trocknen oder nassen Weges auf Nickel zu Gute gemacht.

Verschmelzung geschwefelter Nickelerze auf Stein.

Zu Klefva in Schweden verschmolz man früher den dort vorkommenden nickelhaltigen Magnetkies im gerösteten Zustande in Krummöfen auf eine den Eisensauen ähnliche, aus

*) Bullet. de la Soc. chim. Juillet 1862. Berggeist 1863 Nr. 45. Dingl. Journ. Bd. 168. S. 129.

Eisen, Nickel und Kupfer bestehende Metallmasse, welche man unter Zusatz von Quarz im offenen Gaarheerde wiederholt gaar machte, bis man ein Metall mit 70—80 Proc. Nickel, 22—18 Proc. Kupfer und $1^1/_2$—$2^1/_2$ Proc. Eisen erhielt, welches granulirt und in den Handel gebraucht wurde. Dieser unvollkommene Prozess wurde später von Bredberg*) durch Einführung des Röstens in Oefen, anstatt wie früher in Haufen, sowohl beim Erz als beim Stein und des Schmelzens in grossen Sumpföfen verbessert. Neuerdings hat Stapff**) sehr befriedigende Resultate bei der weiteren Verarbeitung des beim Suluschmelzen gefallenen Rohsteins (mit 8,5 Proc. Nickel incl. 0,5 Proc. Kobalt und 3,2 Proc. Kupfer) dadurch erhalten, dass dieser Stein in Stadeln dreimal zugebrannt und dann über einem Tiegelofen (der im Vergleich zum Brillen- und Sumpfofen das beste Resultat gab) unter Zuschlag von Quarz durchgeschmolzen wurde. Es resultirte hierbei ein Stein, der bis zu 30,9 Proc. Nickel und 12,1 Proc. Kupfer enthielt und in den Handel gelangte.

Bei Dillenburg***) in Nassau werden die dort vorkommenden schwefelnickelhaltigen Kupfer- und Schwefelkiese auf Nickel und Kupfer zu Gute gemacht. Die Röstung der Erze geschieht in überwölbten Röststadeln, welche in eine Kammer zur Condensation der Schwefeldämpfe münden, aus der ein unterirdischer Zug in eine hohe Esse führt. Die gerösteten Erze werden, da sie Kieselsäure, Thon- und Kalkerde in passender Menge enthalten, ohne Zuschläge über einen niedrigen Brillenofen auf Rohstein verschmolzen, welcher durchschnittlich 19 Proc. Kupfer und 13 Proc. Nickel enthält. Der Rohstein wird geröstet und ebenfalls im Brillenofen mit kieselerdereichen Schlacken auf Concentrationsstein verarbeitet, welcher durchschnittlich 39 Proc. Kupfer und 24 Proc. Nickel enthält. Um den Eisengehalt möglichst zu vermindern, aber noch soviel

*) Erdm. Journ. Bd. 53. S. 242. Berg- u. h. Zeitg. 1852 S. 76.

**) Berg- u. h. Zeitg. 1858 Nr. 44 u. f.

***) Mittheil. f. d. Gewerbv. d. Herzogth. Nassau 1859. Nr. 14 u. 15. Berg- u. h. Zeitg. 1860 S. 277.

Schwefel darin zu lassen, dass der Stein der Zerkleinerung wegen spröde bleibt, wird derselbe in einem Verblaseofen, der nach Art der Kupfergaarheerde eingerichtet ist, einige Stunden verblasen, wobei sich das Eisen fast vollständig verschlackt. Aus dem verblasenen Stein (mit 35 Ni, 43 Cu, 2 Fe und 20 S) wird mit Hülfe des nassen Weges Nickel und eine Legirung von Kupfer und Nickel dargestellt.

Verschmelzung arsenikalischer Erze auf Speise.

Bei der Verschmelzung der Arsennickelverbindungen resultirt eine gewöhnlich eisen- und kobalthaltige Nickelspeise, welche man nöthigenfalls concentrirt, durch oxydirendes Schmelzen von ihrem Eisengehalte möglichst befreit und dann auf Nickel, resp. Kobalt weiter verarbeitet. An einigen Orten, wie z. B. am Unterharz und in Freiberg, erzeugen sich beim Verschmelzen arsenikalischer, silberhaltiger Blei- und Kupfererze, in denen Nickel- und Kobaltverbindungen untergeordnet vorkommen, sehr kupfrige, bleiische Speisen, welche, um sie weiter mit Nutzen verwerthen zu können, soviel als möglich von ihrem Kupfer-, Blei- und Silbergehalte befreit und an Nickel und Kobalt angereichert werden müssen.

Am Unterharz*) erhält man ein solches Produkt mit etwa 1,6 Proc. Kobalt- und 0,7 Proc. Nickel beim Durchstechen des gerösteten kupfrigen Bleisteins. Man verblässt dasselbe auf Mergelheerden, erhält dabei einen strengflüssigen Abzug, Schlacke und silberhaltiges Schwarzkupfer, welches zum Entsilbern gelangt. Der Abzug wird auf Kupferstein und Speise, die Schlacke auf antimonisches Blei und Speise verschmolzen, in der erzeugten Speise sind zwischen 3 und 6 Proc. Kobalt und höchstens 0,8 Proc. Nickel.

Auf den Freiberger Hütten fallen bei der Bleisteinarbeit, der Kupfersteinarbeit sowie der Bleistein- oder Kupferconcentrationsarbeit bleiische speisige Kupfer mit 0,4—0,5 Proc. Silber und 2,5 Proc. Nickel und Kobalt, aus welchen durch Verschmelzen mit 50 Proc. Heerd vom Abtreiben, 150 Proc.

*) Kerl, die Rammelsberger Hüttenprozesse 2. Aufl. 1861. S. 53.

Barytschlacken vom Kupferstein-Concentriren (S. 196), sowie 10 Proc. Schwerspath, silberarme Speise mit 12—13 Proc. Nickel und Kobalt und Kupferstein dargestellt wird. Ersteres Produkt unterliegt einer 2—3maligen Umschmelzung im rohen Zustande mit viel bleiischen Vorschlägen, Glättfrischschlacke und 10 Proc. Schwerspath, wobei jedesmal Werkblei, Kupferstein und endlich eine Speise mit 3 Pfdthln. Silber, 15 bis 18 Proc. Kupfer und eben soviel Nickel incl. Kobalt, resultirt. Diese Speise wird im rohen Zustande in einem kleinen Flammofen mit 50—60 Proc. Schwerspath und 20—25 Proc. Quarz raffinirt und giebt hierbei einen bleiischen Kupferstein sowie eine beinahe eisenfreie verkäufliche Speise von 40—44 Proc. Nickel und Kobalt und 8—10 Proc. Kupfer*).

In neuerer Zeit hat man mit Erfolg auch die Entsilberung im Flammofen ausgeführt, die Speise wurde mit einem Gemenge von Quarz und Schwerspath, wie angegeben, raffinirt und nach dem Abziehen der Schlacke in das im Ofen befindliche Metallbad ungefähr die $1\frac{1}{2}$fache Menge Blei eingetragen, das Ganze bei steter Feuerung durchrührt und abgestochen, man erhielt Werkblei von 20 Pfdthln. Silber im Ctr., Kupferstein und hochhaltige Speise mit 2 Pfdth. Silber im Ctr.

Darstellung des Nickelmetalls.

Das Nickel kann aus seiner Verbindung mit Schwefel oder Arsen entweder auf rein trocknem Wege oder unter Zuhülfenahme des nassen Weges metallisch dargestellt werden. Von dem trocknen Wege allein lässt sich nur dann Gebrauch machen, wenn diese Verbindungen ganz rein sind oder höchstens nur noch Kupfer enthalten, im letzteren Fall bekommt man stets eine Legirung von Kupfer und Nickel, welche allerdings auch, da das Nickel fast nur in Verbindung mit diesem Metall

*) Der Schwerspath ist im Gemenge mit Kieselerde als ein zweckmässiges Oxydations- und Zersetzungsmittel für das Arseneisen hierbei zu empfehlen. Der grössere Theil des Eisens geht als Oxydul in die Barytschlacke über, während ein kleiner Theil als Schwefeleisen mit den in Schwefelkupfer übergeführten Theil des Arsenkupfers die Steinbildung bewirkt. Von Kobalt und Nickel gehen selbst bei Erzeugung sehr hochhaltiger Speisen und bei Anwendung der richtigen Menge Schwerspath, verhältnissmässig nur sehr geringe Mengen in den Stein.

Verwendung findet, benutzt wird. Wegen der auf diese Weise indess nur in seltenen Fällen möglichen Erzeugung eines gleichmässigen und guten Produktes hat man den nassen mit dem trocknen Weg verbunden und wird der grösste Theil des Nickelmetalls jetzt auf diese Weise dargestellt.

Die alleinige Anwendung des trocknen Weges für Arsenverbindungen ist zuerst von Gersdorf eingeschlagen worden, welcher die gepulverte Speise durch wiederholtes Rösten unter Zusatz von Kohlenpulver und Holzspähnen von ihrem Arsengehalte befreit und dann das mehr oder weniger reine Nickeloxyd, nachdem es mit Kohlenstaub gemengt worden, durch längeres starkes Glühen in metallisches Nickel überführt. Das Nickel kann auf diese Weise weder von einem etwaigen Eisengehalte des Materials, noch von einem Rückhalte an Arsen befreit werden.

Von H. Rose ist, auf das Verhalten des reinen Arsennickels zu Schwefel beim Zusammenschmelzen beider Substanzen gegründet, ein Vorschlag ausgegangen, reines Nickel dadurch darzustellen, dass man Arsennickel mit Schwefel mengt, das Gemenge erhitzt, das erhaltene Schwefelnickel röstet, das Geröstete wiederum mit Schwefel gemengt erhitzt und endlich aus dem Schwefelnickel durch Rösten bei allmälich verstärkter Hitze Nickeloxyd darstellt, welches dann durch Glühen mit Kohle in metallisches Nickel verwandelt wird.

Von den verschiedenen Methoden auf nassem Wege mögen hier nur einige mitgetheilt werden:

Erdmann*) hat als zweckmässiges Verfahren vorgeschlagen, die Speise unter Zusatz von Kohle sorgfältig abzurösten, in Salzsäure zu lösen, die Lösung mit Wasser zu verdünnen um basisches Chlorwismuth auszufällen, das Filtrat zu erhitzen, Eisenchloridlösung zuzusetzen und hierauf unter fortwährendem Kochen so lange Kalkmilch in kleinen Antheilen hinzuzufügen, bis eine filtrirte Probe nicht mehr gelbgrün, sondern blaugrün erscheint und mit Kali einen Niederschlag giebt, der mit Borax vor dem Löthrohre auf Kohle unschmelzbaren Nickelschwamm liefert. Aus dem Filtrat wird hierauf das

*) Ders. Ueber das Nickel und Weisskupfer. Leipzig 1827. Journ. f. pr. Ch. 7. 248.

Nickel durch eisenfreie Kalkmilch gefällt, der Niederschlag getrocknet und durch Glühen mit Kohlenstaub reducirt.

Nach Louyet*) löst man in Birmingham die geröstete Speise in Salzsäure, verdünnt die Lösung mit Wasser und setzt Kalkmilch nebst etwas Chlorkalk (zur Oxydation des Eisens) zu. Der Niederschlag, welcher alles Eisen und Arsen enthält, wird abfiltrirt und weggethan, aus dem sauren Filtrat aber durch Schwefelwasserstoffgas Wismuth, Blei und Kupfer gefällt, das Filtrat mit Chlorkalk gekocht, wodurch das Kobalt in Superoxyd übergeführt und abgeschieden wird, während das Nickel in Lösung bleibt. Das Kobaltoxyd wird abfiltrirt und bildet geglüht ein werthvolles Handelsprodukt. Aus der Lösung wird das Nickel gefällt und wie vorhin erwähnt, weiter behandelt.

Nach Schrötter soll man sich in England auch der von H. Rose in seinem Lehrbuch der analyt. Ch. Bd. II. für Analysen angegebenen Methode der Darstellung von Nickel bedienen.

Zu Dillenburg**) in Nassau wird der bei der Verschmelzung nickelhaltiger Magnetkiese resultirende Concentrationsstein, nachdem derselbe nach S. 352 verblasen worden, todt geröstet und hierauf mit verdünnter Salzsäure digerirt. Nach dreimaliger Behandlung des Rückstandes mit frischer verdünnter Säure gehen 60—65 Proc. Stein in Lösung. Aus letzterem werden durch Kalkmilch Kupfer und Nickel abgeschieden, die Hydrate abfiltrirt, durch Pressen verdichtet und getrocknet; die Masse wird dann unter Zusatz von Wasser gemahlen und der noch darin befindliche Gyps (welcher in Folge eines Rückhaltes des Röstgutes an Schwefelsäure entsteht) mit Wasser ausgewaschen, dem eine geringe Menge Salzsäure zugesetzt worden. Das Waschwasser, welches eine geringe Menge Oxyd gelöst hat, wird mit Kalkmilch versetzt und der Niederschlag zum Neutralisiren der sauren Lösungen verwendet. Das ausgewaschene und etwas consistent gemachte Nickel-Kupferoxyd wird in einem besonderen Heerde mit zwei Formen

*) Berg- u. hüttenm. Zeitg. 1849. S. 800. — Erdm. Journ. f. pr. Ch. XLVI. 244.

**) Litt. s. S. 351.

direct zu Metall eingeschmolzen, wobei sich der Kalk und fast sämmtliches Eisen mit der Kieselerde des Heerdes zu Schlacke vereinigen. Man erhält eine Legirung mit nur 0,16 Proc. Eisen, welche in Scheiben gerissen wird und Handelswaare ist. Zur Darstellung von Nickelmetall wird der nickelreiche und kupferarme Rückstand von der salzsauren Lösung mit wenig Wasser zu Brei angerührt und dann Schwefelsäure von 66° B. zugeschüttet, die gebildeten schwefelsauren Salze aber mit kochendem Wasser ausgezogen. Der Rückstand wird nach vorheriger Röstung nochmals mit Schwefelsäure digerirt und die Lösung ebenfalls auf Nickelmetall verarbeitet. Die schwefelsaure, nickel-, kupfer- und eisenhaltige Lösung neutralisirt man mit dem beim Reinigen der Oxyde erhaltenen Niederschlage, erwärmt sie bis etwa 55° und setzt feingepochten, kohlensauren Kalk unter stetem Umrühren so lange zu, bis eine Probe mit Blutlaugensalz die völlige Fällung des Eisens anzeigt. Um sämmtliches Kupfer auszufällen wird dann die Lösung, ohne Kalk zuzusetzen, auf 70° erwärmt und umgerührt, bis Blutlaugensalz keine Reaction auf Kupfer mehr angiebt. Flüssigkeit und Niederschlag lässt man hierauf um sich zu klären in Kästen ab. Die abgelassene Flüssigkeit wird mit Kalkwasser versetzt, das ausgeschiedene Nickeloxydulhydrat filtrirt, getrocknet und geglüht, um es in sehr verdünnter Säure schwerlöslich zu machen, gemahlen und hierauf mit salzsäurehaltigem Wasser die darin enthaltene beträchtliche Menge Gyps (bis 15 Proc.) ausgewaschen. Das gereinigte Oxyd formt man zu Würfeln und reducirt diese mit Kohle bei 3stündiger starker Weissgluth zu Metall, welches in den Handel geht. Der abgesetzte Niederschlag wird ausgewaschen, mit verdünnter Salzsäure behandelt — wobei sich Kupfer und Nickel und nur wenig Eisen lösst, weil das Eisenoxyd durch das überschüssige Kupferoxyd ausgefällt wird — die Lösung mit Kalkmilch gefällt und der erhaltene Kupfer- und Nickelniederschlag auf Kupfernickel verarbeitet, wie derjenige aus der salzsauren Lösung des gerösteten Steins.

Die eisen-, kupfer-, nickel- und gypshaltigen Rückstände werden auf Kupferstein und Schwarzkupfer verschmolzen. Letzteres wird wegen seines Nickelgehaltes (gegen 5 Proc.) unter Zusatz von Blei gaar gemacht.

Von Stapff ist ein durch grössere Versuche mit Nickel-Concentrationstein von Klefva (S. 351) erprobtes Verfahren angegeben worden, aus derartigen Produkten auf nassem Wege reines Nickelmetall und Kupfer darzustellen. Die sehr ausführlichen Mittheilungen darüber befinden sich in der Berg- und hüttenm. Zeitung 1858 Nr. 47 u. f., sowie 1859 Nr. 33 u. f.

Das Nickelmetall erscheint im Handel meist in Form von Würfeln, welche dadurch erhalten werden, dass das Nickeloxydulhydrat in noch weichem Zustande, nachdem man es wohl auch mit wenig Mehl vermengt hat, zu Würfeln von circa 1 □ Zoll Seitenfläche geformt, getrocknet und in Graphit- oder Thontiegeln mit Kohlenstaub umgeben, geglüht wird. Die Würfel sind nach der Reduction an ihrer Oberfläche matt, und werden deshalb auf manchen Werken dadurch geglättet, dass man sie mit etwas Wasser in rotirenden Fässern einige Zeit bewegt. Das Metall ist je nach der Beschaffenheit der Erze und der angewendeten Methode von sehr variabler Zusammensetzung wie die nachstehenden Analysen verkäuflichen Nickels beweisen.

	Ni	Co	Cu	Fe	As	S	Si	Rückst.	
1)	54,90	—	30,10	11,30	—	—	—	4,0	
2)	56,25	—	27,50	12,55	—	—	—	3,7	
3)	68,22	0,25	0,17	21,21	7,37	—	1,29	—	
4)	73,30	22,10	Spur	1,60	—	—	—	3,0	
5)	75,00	12,50	1,31	6,58	3,42	—	—	—	
6)	83,15	6,77	2,25	2,90	4,93	—	—		
7)	86,40	12,00	Spur	0,22	—	0,10	1,40	—	
8)	86,67	7,40	1,91	1,92	0,70	—	1,03	1,03	Mn, C,
9)	88,03	6,15	1,76	1,26	0,54	—	0,19	0,19	Verlust.
10)	89,35	—	7,96	2,69	—	—	—	—	
11)	93,57	0,97	—	1,75	—	2,05	1,31	—	
12)	96,25	0,32	—	1,75	—	0,69	0,47	—	Si
13)	97,29	1,25	0,32	0,89	—	—	—	—	

Nr. 1 und 2 Deutsches (?) Nickel, Nr. 3, 8 und 9 Gersdorff'sches Nickel, Nr. 4 englisches, Nr. 5, 6 und 13 Dillenburger Nickel, Nr. 7 Joachimsthaler Nickel, Nr. 10 Nickel von Henkel in Kassel, Nr. 11 Nickel aus Nassau, Nr 12 desgl. aus Ungarn.

Anwendung des Nickels. Das Nickel wird beinahe ausschliesslich zur Darstellung von Legirungen mit Kupfer und Zink oder nur mit Kupfer verwendet. Erstere sind unter den Namen Packfong, Chinasilber, Argentan, Neusilber (fr. maillechort, engl. german silver) bekannt. Gutes Neusilber ist zäher und härter als Messing und daher für viele Artikel eine unschätzbare Legirung. Bei gehöriger Reinheit der Bestandtheile und wenn diese in gewissen Verhältnissen genommen werden, hat es die Farbe des 12löthigen Silbers, lässt sich schmieden, zu Blech walzen und zu Draht ziehen. Der Gehalt des Nickels im Neusilber schwankt zwischen 6 und 20 Proc., der des Zinks zwischen 20 und 31 Proc., der des Kupfers zwischen 52 und 63 Proc. Seine Benutzung zu den verschiedenartigsten Gegenständen ist bekannt. In neuerer Zeit hat man diese Legirungen auch zur Herstellung von Münzen verwendet, so bestehen die Rappenstücke der Schweiz aus Mischungen von 5—15 Proc. Silber, 60—50 Proc. Kupfer, 25 Proc. Zink und 10 Proc. Kupfer. Zu demselben Behufe verwendet man in Belgien und Nordamerika Legirungen von Kupfer (75) und Nickel (25) ohne Zink.

Kobalt.

Eigenschaften. Das Kobalt ist von röthlich-grauer Farbe, ziemlich hart, wenig hämmerbar und von körnigem Bruch. Das specifische Gewicht des durch Wasserstoffgas reducirten Metalls ist nach Rammelsberg im Mittel 8,957. Es ist magnetisch, wirkt aber vielleicht, gänzlich frei von Eisen und Nickel, nicht auf den Magnet. Es schmilzt nur in sehr hoher Temperatur und wird von verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure langsam, von Salpetersäure dagegen schnell gelösst. Die verdünnten Lösungen sind meist roth und enthalten Oxydul oder das demselben proportionale Chlorür.

Von den Kobalterzen und dem Probiren derselben.

Erze. Zu den hier besonders in Betracht kommenden Kobalterzen sind zu rechnen:

Speiskobalt, womit verschiedene isomorphe Mischungen der Arsenide von Kobalt und Eisen oder Kobalt, Nickel und Eisen bezeichnet werden; hauptsächlich das Dreiviertel-, Einfach- und Vierdrittel-Arsenkobalt von sehr wechselnden Mengen an Nickel und Eisen.

Wismuthkobalterz, wahrscheinlich ein Gemenge von Speiskobalt und Wismuthglanz (Kupferwismuthglanz?) mit 9,8 Proc. Kobalt, 1,1 Proc. Nickel und 3,8 Proc. Wismuth.

Kobaltglanz (Glanzkobalt) $\dot{Co}\,\ddot{S}^2 + \dot{Co}\,\ddot{As}$ mit 35,8 Proc. Kobalt im reinen Zustande, jedoch immer mehrere Procente Eisen enthaltend.

Kobaltnickelkies. $(\dot{Ni}\,\dot{Co}\,\dot{Fe})\,(\dddot{Ni}, \dddot{Co}, \dddot{Fe})$ mit 11 bis 25,7 Proc. Kobalt und 29,5 bis 42,6 Proc. Nickel.

Erdkobalt, der schwarze von Camsdorf nach Rammelsberg $(\dot{Co}\,\dot{Cu})\,\ddot{Mn} + 4$ aq. mit 19,4 Proc. Kobaltoxyd = 15,2 Proc. Co. Andere Varietäten (gelbe und braune) sind Gemenge wasserhaltiger arsensaurer Salze von Eisenoxyd, Kobaltoxyd und Kalkerde.

Probirverfahren. Die Bestimmung des Kobaltgehaltes einer Verbindung kann ganz sowie die des Nickels nach dem bei diesem Metall erwähnten Plattner'schen Verfahren erfolgen. Nur bei sehr geringem Gehalte an Kobalt im Verhältniss zum Nickel lässt dieselbe bei der Kobaltbestimmung zu wünschen übrig, so dass man deshalb entweder auf manchen Werken eine durch Erfahrung ausgemittelte Correction bei der Probe anbringt, oder zur nassen Bestimmung greift, für welche dann in solchen Fällen ganz besonders die bereits beim Nickel, S. 349 beschriebene Bestimmung durch salpetrigsaures Kali zu empfehlen ist. Bei der Löthrohrprobe ist vorzüglich die Strengflüssigkeit des Arsenkobalts zu berücksichtigen und deshalb in solchen Fällen, wo der Kobaltgehalt bedeutend, entweder vor dem Arseniciren etwas Eisenoxyd oder Eisenfeile oder vor dem Einschmelzen Arseneisen zuzusetzen.

Von Lampadius*) ist eine unter Umständen gewiss brauchbare Untersuchung der Safflorproben**) mittelst Muster-

*) Erdm. Jour. Bd. 13. S. 385. Lamp. Fortschr. 1839. S. 7.

**) Unter Safflor (Zaffer) versteht man geröstete, mit Quarzmehl versetzte Kobalterze, welche in den Handel gehen und zur Darstellung von Blaufarbenglas Verwendung finden.

flüssigkeiten angewendet worden. Es kommt hierbei besonders der Eisen- und Nickelgehalt in Betracht und hat man deshalb zwei Reihen Musterflüssigkeiten, von denen die eine aus mehr oder weniger Eisenoxyd enthaltenden Kobaltsolutionen in Salpetersäure und die andere aus Kobaltsolutionen in kohlensaurem Ammoniak mit grösserem oder geringerem Nickelgehalte besteht. Jede dieser Reihen enthält 10 Nummern und bei der Vergleichung der von Saffloren erhaltenen Solutionen in Salpetersäure, sowie der aus ihnen bereiteten Solutionen durch Uebersättigung mit kohlensaurem Ammoniak lässt sich leicht der Gehalt der Safflore an Eisen- und Nickeloxyd bestimmen.

Das Kobalt wird hauptsächlich zur Darstellung des Blaufarbenglases oder der Smalte, welche durch Zusammenschmelzen des oxydirten oder gerösteten Erzes mit Quarz und Potasche auf den Blaufarbenwerken erhalten wird, verwendet. Für diese Fabrikation sind trockne Proben, durch welche man die tingirende Kraft eines Kobalterzes, die reine Farbe des erhaltenen Glases, die etwaige Gattirung mit anderen Erzen, den zur Hervorbringung einer schönen Farbe erforderlichen Grad der Röstung etc. ermitteln will, von Wichtigkeit*).

Oxydirte Verbindungen können ohne Weiteres verwendet werden, geschwefelte und arsenicirte Erze bedürfen einer vorherigen Röstung. Die Dicke der Farbe hängt von dem grösseren oder geringeren Erzzusatz oder Sandversatz ab; Gehalte von 9 bis 10 Proc. Kobalt in der Smalte gehören schon zu den höchsten, bei den geringen Sorten geht der Gehalt bis $1^1/_2$ und 1 Proc. herab. Was sich von vorhandenen fremden Metallen bei der Röstung oxydirt, geht mit dem entstandenen Kobaltoxyd in das Glas über und wirkt nach Befinden auf die Schönheit der Farbe ein. Am schädlichsten wirken Nickeloxyd, Eisenoxydul, Kupferoxyd und Manganoxyd, weniger schädlich Manganoxydul, Eisenoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd. Da nun diese mit dem Kobalt vorkommenden Metalle bei der Röstung entweder mit oxydirt oder bei nicht vollständiger Beendigung derselben d. h. dem Vorhandensein von Arsen und Schwefel beim Schmelzen geschützt bleiben und sich als Speise ab-

*) Bodemann's Probirkunst II. Aufl. S. 457.

scheiden, so übt auch ein bestimmter, mehr oder weniger vorgeschrittener Grad der Röstung des Erzes auf die Farbe des Glases wesentlichen Einfluss aus. Reine, sowie sehr eisenhaltige Erze geben im todtgerösteten Zustande das beste Glas, indem sich im letzteren Falle das Eisen in Oxyd verwandelt. Nickel und Kupfer enthaltende Erze darf man nicht zu stark rösten, beide Metalle gehen dann, da sie sich schwieriger als Kobalt oxydiren, beim Schmelzen in die Speise über. Durch einen Zusatz von Arsen beim Schmelzen können übrigens auch die fremden Metalloxyde theilweis unschädlich gemacht werden, indem sich das Arsen auf Kosten derselben oxydirt und sie im reducirten Zustande in die Speise gehen. Ein Zusatz von arseniger Säure ist bei manchen, namentlich Eisenoxydul enthaltenden Erzen z. B. manchen Erdkobalten vortheilhaft, indem dadurch das Eisen höher oxydirt wird.

Das allgemeine Verfahren zur Untersuchung eines Kobalterzes oder kobalthaltigen Produkts auf Blaufarbenglas besteht darin, dass man mehrerre Proben des Probirgutes in verschieden geröstetem Zustande mit dem 3fachen reinen Quarz (Sand) und dem $1^1/_3$—$1^1/_4$fachen Gewicht reiner Potasche in einem thönernen Tiegel bei angehender Weissgluth so lange schmilzt, bis das Glas in gleichmässigen Fluss gekommen ist. Man kann den Tiegel an der Luft erkalten lassen oder das Erkalten auch durch Abkühlen in Wasser beschleunigen. Die von den verschiedenen Proben erhaltenen Gläser werden zerstossen und ihre Farbe sowohl unter sich, als mit besondern vorräthigen Musterfarbengläsern verglichen. Das dargestellte Glass muss bei der Vergleichung in derselben mechanischen Zerkleinerung und Feinheit sich befinden als die Mustergläser, da die Gläser um so heller werden, je weiter die Zerkleinerung geht.

Auf den sächsischen Hütten schmilzt man 20—50 Probirpfund geröstetes Erz mit reiner Potasche und reinem Quarz in kleinen Tiegeln 4—$4^1/_2$ Stunden bei Weissgluth. Je nachdem man das 1—16fache des Erzes an Quarz nimmt, unterscheidet man 1-, 2-, 4-, 8- und 16sandige Proben und zwar verwendet man zu den 1- und 2sandigen Proben, 50 Pfd., zu den mehrsandigen 20—25 Pfd. Erz, indem das bei den ersteren erhaltene Glas auf seine Intensität, dass bei letzteren auf den Farbenton oder die Lieblichkeit der Farbe geprüft

wird, welches bei lichter Farbe sicherer zu erkennen ist. Der Potaschenzuschlag beträgt immer die Hälfte vom Gewichte des Erzes und Sandes, z. B. $\frac{1 \text{ Erz} + 12 \text{ Quarz}}{2} = 6{,}5$ Pottasche. Aus der gut geschmolzenen Probe wird mit einer Zange ein Theil des Glases herausgenommen, zerstossen und auf Papier abgesiebt; behufs der Vergleichung schüttet man die Probe nebst Mustern auf Holzbrettchen, wo man sie festdrückt, aufs Papier aber lose. Das Pulver muss noch eckig sein, da es im fein geriebenen Zustande meist schmutzig erscheint.

Darstellung des Blaufarbenglases oder der Smalte*).

Das metallische Kobalt hat bis jetzt keine Anwendung in der Technik gefunden und die Erze werden entweder auf Oxyd nach dem beim Nickel mit erwähnten Verfahren**) oder wie bereits mitgetheilt, auf Smalte verarbeitet. Letztere ist also ein durch Kobaltoxyd blau gefärbtes Kaliglas, von welchem je nach der Farbenschattirung und der Kornfeinheit verschiedene Sorten im Handel vorkommen.

Zur Darstellung der Smalte unterliegen die Kobalterze zunächst einer Röstung, mit welcher bei den Arsenverbindungen eine Gewinnung von Giftmehl (S. 315) verbunden ist. Die erforderliche Kieselerde wird stets als Quarz angewendet, welcher indess vorher einer mechanischen Reinigung unterliegt; er wird zu dem Ende gebrannt, um ihn mürber zu machen, dann gepocht und endlich geschlämmt und gewaschen, man erhält auf diese Weise ein sehr feines und reines Quarzmehl. Die Pottasche wird im calcinirten und gereinigten Zustande angewendet, da beigemengtes Natron und Erden dem Ansehen und der Reinheit des Glases schäden.

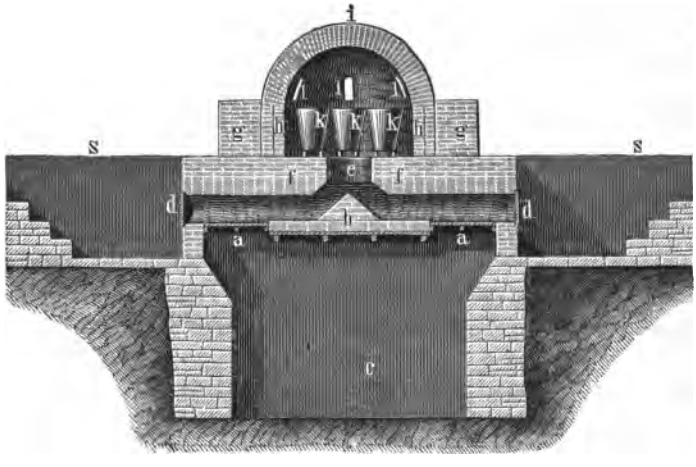
Erz, Quarz und Pottasche werden in dem aus Erfahrung bekannten oder durch Proben vorher ausgemittelten Verhältniss aufs Innigste gemengt, auch wird dem Satz gleichzeitig etwas arsenige Säure (Giftmehl) zur Ueberführung des Eisenoxyduls

*) Eine ausführliche, hier mehrfach benutzte Abhandlung von Ludwig über die Eigenschaften der Smalte, befindet sich in Erdm. Journ. f. pr. Ch. Bd. 51, S. 129 u. f.; desgl. Berg- u. hüttenm. Zeitg. 1851. Nr. 6 u. f.

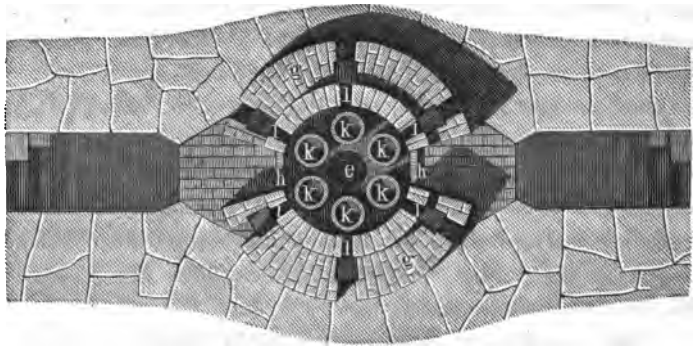
**) Ueber Darstellung von Kobaltoxyd aus geringhaltigen Siegen'schen Kobalterzen s. Berg- u. hüttenm. Zeitg. 1861. Nr. 42.

in das weniger färbende Eisenoxyd hinzugefügt. Das Gemenge kommt hierauf in die thönernen Schmelztiegel oder Häfen des Blaufarbenofens, dessen Einrichtung Fig. 48 (a) und (b)

Fig. 48 a.



b.



zeigt und wegen dessen Beschreibung auf Bd. I., S. 217 verwiesen wird. Die Anzahl der Häfen und ihre Grösse ist verschieden, auf sächsischen Werken z. B. hat ein Ofen deren 8 und in jedem geht circa 1 Ctr. Beschickung. Auf manchen Werken haben die Häfen am Boden eine für gewöhnlich geschlossene Oeffnung zum Ablassen der abgeschiedenen Speise, auf anderen Werken wird dieselbe ausgeschöpft. Die Dauer

der Schmelzung hängt von der Beschaffenheit der Sorte ab und beträgt 8, resp. 12 und 16 Stdn.; während dieser Zeit rührt man öfter um, nur gegen das Ende, wenn das Glas homogen und die Speise gehörig abgeschieden ist, muss das Rühren unterbleiben, um das Absetzen nicht zu stören. Das Glas wird mit einer Kelle ausgeschöpft und in kaltes Wasser gegossen, um es durch Abschrecken mürber und zum Pulvern geeigneter zu machen. Die Speise, bei welcher sich auch, wenn die Erze wismuthhaltig waren, dieses Metall mit befindet, ist ein werthvolles Material für die Nickelgewinnung und unterliegt bei namhaftem Wismuthgehalt vorher einer Saigerung.

Einen wichtigen Theil des Blaufarbenhüttenwesens bildet die mechanische Zerkleinerung des Glases, welches dadurch seine Vollendung erhält und dann erst eigentlich mit dem Namen Smalte bezeichnet wird. Man pflegt die Smalte nicht allein nach ihrem Korne, sondern auch nach ihrem Kobaltgehalte mit verschiedenen Zeichen zu belegen und hat auch jede Fabrik ihre eigene Scala, so bezeichnen doch alle nach derselben Ordnung etwa wie folgt.

F C feine Couleur, F C B feine böhmische Couleur, F E feine Eschel, M C mittelfeine Couleur, M C B mittelfeine böhmische Couleur, M E mittelfeine Eschel, O C ordinäre Couleur, O C B ordinäre böhmische Couleur, O E ordinäre Eschel.

Es beziehen sich daher die Buchstaben F, M und O auf den Kobaltgehalt, C, C B und E auf das Korn der Smalte. Dunkler als F gefärbte, d. h. kobaltreichere Smalten bezeichnet man mit mehreren F, z. B. F F F C etc. Kobaltärmere Sorten als O C erhalten Zahlen als Exponenten hinter dem Zeichen O C, z. B. $O C^2$, $O C^4$, um anzudeuten, dass die Smalte $^1/_2$ oder $^1/_4$ des Kobaltgehaltes von O C hat.

Das ausgegossene Glas wird gepocht, gesiebt, auf Setzmaschinen gesetzt, um mechanisch eingeschlossene Speisetheilchen abzuscheiden und dann auf Mühlen nass gemahlen. Die Trübe gelangt zunächst in Untersetzfässer, aus welchen sie sogleich in die eigentlichen Schlämmbottiche (Waschfässer) übergefüllt wird. In diesen setzt sich zuerst das Streublau ab, welches gewöhnlich beim Vermahlen des Glases von derselben Beschaffenheit (derselben Farbenhöhe) wieder zugesetzt

wird. Sobald sich das Streublau abgesetzt hat — der Zeitraum ist für die verschiedenen Farben nicht gleichbleibend und wird durch Erfahrung gefunden, — wird die Trübe sogleich in ein zweites Waschfass übergefällt, in welchem sich die eigentliche Farbe absetzt. Aus dem Farbenfass kommt die Trübe in ein drittes Gefäss, in welchem sich die Eschel absetzen. Hier bleibt die Flüssigkeit stehen bis sie klar geworden ist. Farben und Eschel werden nochmals verwaschen und die Waschwasser endlich in Sümpfen aufgefangen, in denen sich die Sumpfeschel absetzen.

Die gewaschenen Farben werden theils in Trockenstuben theils in freier Luft in Trockenhäusern getrocknet, die C und E Sorten aber nochmals gesiebt, um alle groben und zu feinen Theile zu entfernen.

Bei Vergleichung einer Smalte mit einem anderen Muster sieht man zunächst, ob das vorliegende Produkt zu einem gröberen oder feineren, dunkleren oder helleren Grundmuster passt. Man nimmt dasjenige, welchem sie am ähnlichsten erscheint, drückt mit einem Spatel oder Messer die Oberfläche desselben eben, legt eine sehr kleine Partie des zu vergleichenden Musters darauf und drückt solche ebenfalls vollkommen eben. Man erkennt jetzt leicht, ob die zu prüfende Smalte mit dem gewählten Grundmuster an Farbe, Ton (Stich) und Korn übereinstimmt oder nicht. Hat man ein beinahe übereinstimmendes Grundmuster gefunden, so bereitet man auch auf der zu vergleichenden Smalte eine ebene Fläche und drückt etwas vom Grundmuster hinein, um auch hier die Uebereinstimmung oder etwaige Abweichung zu erkennen. Das Korn untersucht man mit einer Loupe.

Bei dieser Probe muss jedoch der Feuchtigkeitsgehalt der mit einander zu vergleichenden Sorten gleich gross sein, da feuchte Smalte dunkler erscheint als trockne. Werden die beiden Sorten einige Zeit, 6—8 Stdn. z. B., an einem etwas feuchten Ort offen nebeneinandergelegt, so werden sie gleiche hygroskopische Feuchtigkeitsgrade besitzen. Um die Smalte auf etwas beigemengten Gries zu untersuchen, streicht man eine Messerspitze voll mit dem Messer über ein glattes Papier, wobei man den Gries sogleich fühlt.

Nach den Untersuchungen von Ludwig (a. a. O.)*) ist es nicht unwahrscheinlich, dass die färbende Substanz der Smalte ein Kobaltoxydul-Kali-Silikat von der Formel $\dot{C}o\,\ddot{S}i^2 + \dot{K}\,\ddot{S}i^2$ ist, welches mit kieselsaurem Kalk und anderen zufälligen Bestandtheilen wie Ba, Ca, Mg, Äl, Fe, Mn, Ni, Fe und anderen Metalloxyden auch wohl Kohlen- und Arsensäure vereinigt ist. Ohne die Anwesenheit von Metalloxyden und Erden würde sich ein beträchtlicher Theil des Smalteglases als Wasserglas darstellen. Während der Aufbereitungsarbeiten wird zwar ein Theil der löslichen Bestandtheile aus der Glasmasse ausgezogen, es bleiben aber immer noch 0,75 bis 1,25 Proc. Wasserglas zurück, welche der Smalte manche für ihren Gebrauch schätzenswerthe Eigenschaft geben. Ist der Wasserglasgehalt bedeutender, so erhält die Smalte ein trübes Ansehen und es bilden sich leicht Gries und Knötchen.

Hinsichtlich der Einwirkung des Natrons und erdiger Beimengungen hat Ludwig ferner gefunden, dass ein Baryterdezusatz die Färbung etwas erhöht, jedoch gleichzeitig in das Indigoblau stimmt, dass Natron, Kalk- und Talkerde die Färbung merklich herabdrücken und den Ton ins Röthliche ziehen und dass Thonerde zwar nicht die Reinheit, wohl aber die Stärke des Tons beeinträchtigt.

Anwendung des Kobalts. Das Kobalt findet, wie sich aus dem Vorhergehenden ergiebt, nur im oxydirten Zustande und zwar in seiner Verbindung mit andern Körpern in der Technik Anwendung. Eins der wichtigsten Präparate ist die Smalte, welche bei der Glas- und Thonwaarenfabrication, sowie zum Bläuen in den Gewerben benutzt wird; auch des reinen Oxyds bedient man sich zu manchen Zwecken in der Glas- und Porzellanfabrikation. In Verbindung mit

---

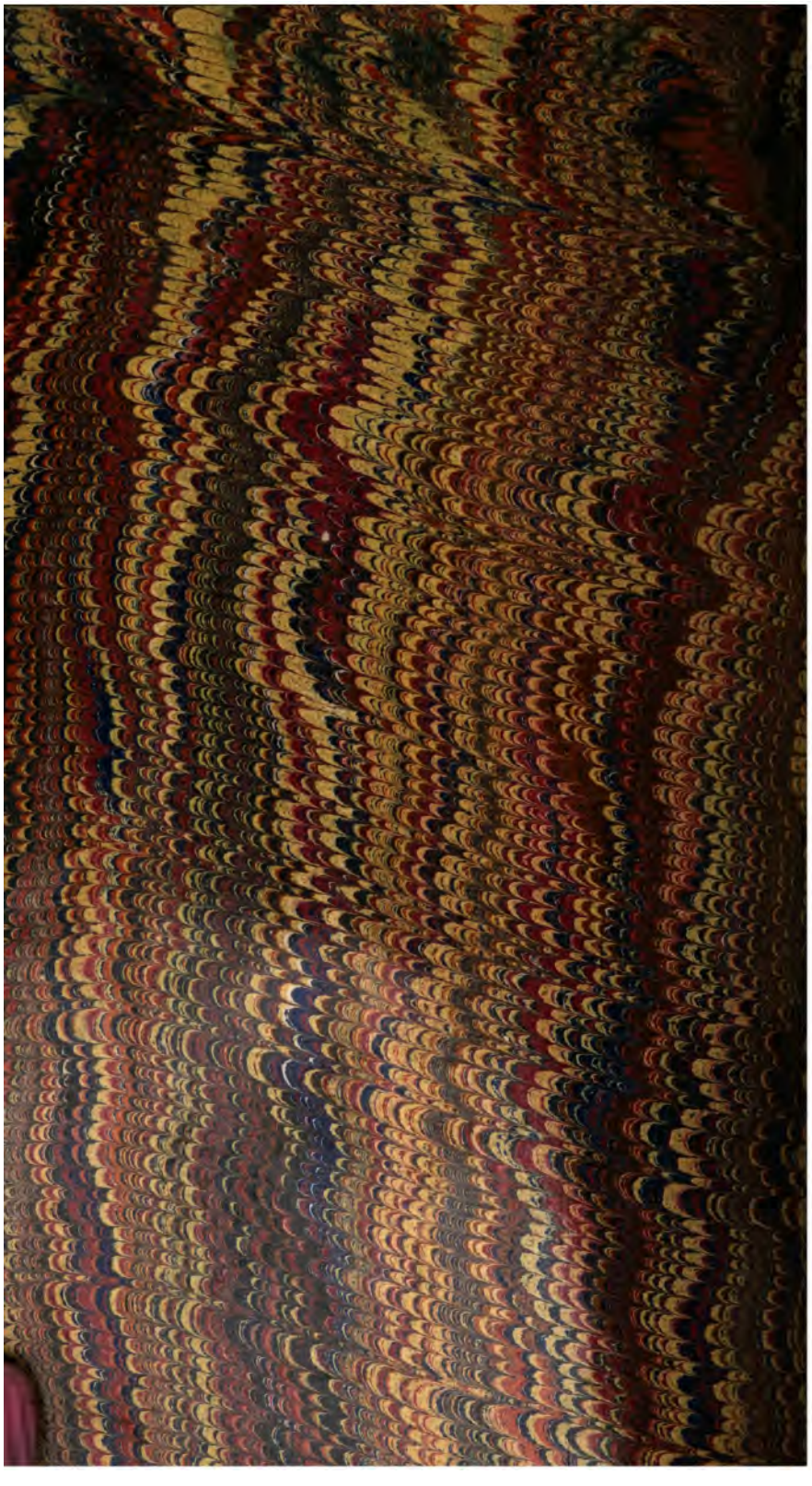
*) Derselbe fand für mehrere Sorten Smalte folgende Zusammensetzung:

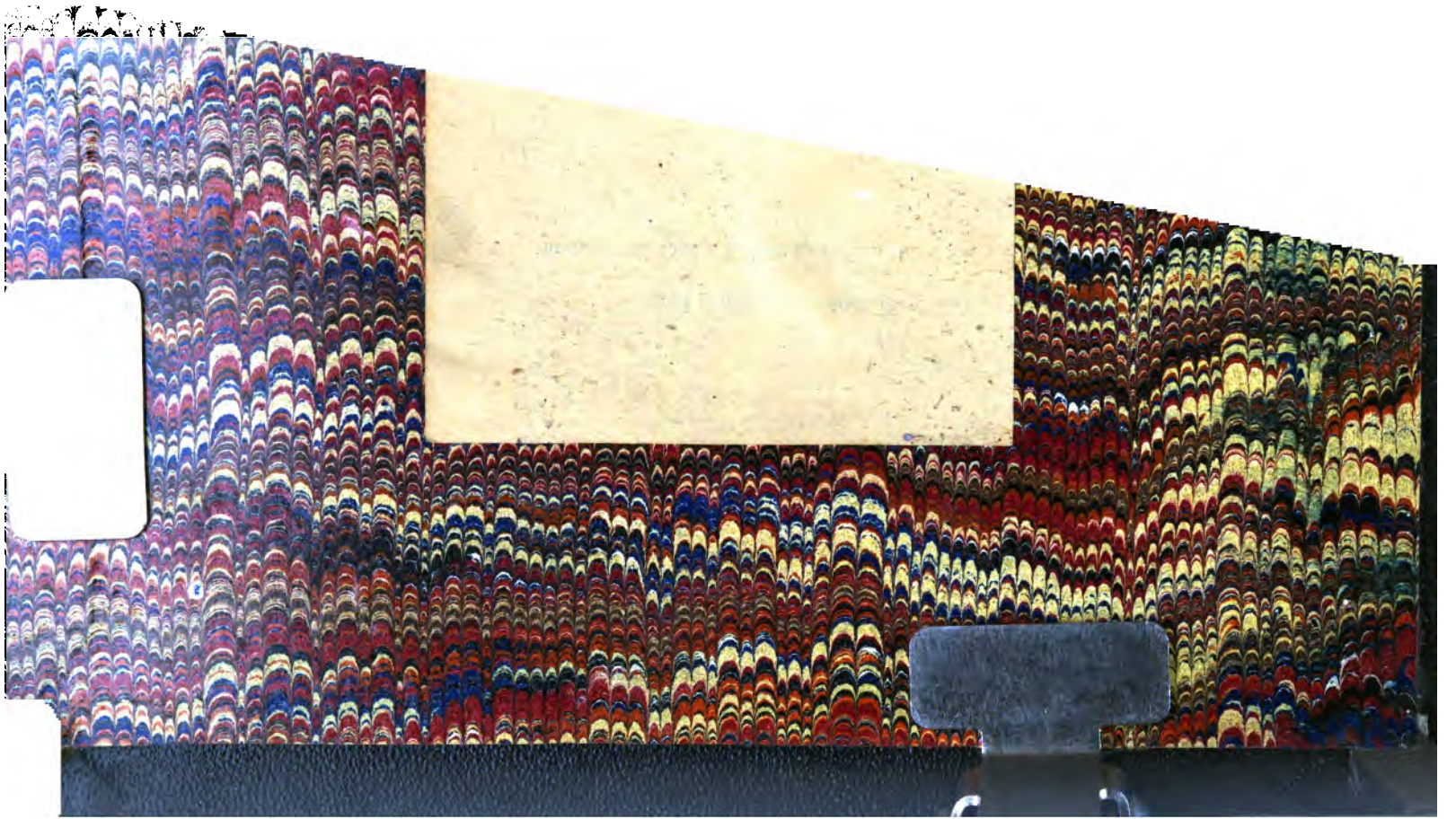
	$\ddot{S}i$	$\ddot{A}l$	Fe	Ca	Co	$\dot{K}\,\dot{N}a$	Ni	$\ddot{A}s$	$\ddot{C}\,H$	
1)	70,86	0,43	0,24	—	6,49	21,41	—	Spur	0,57	
2)	66,20	8,64	1,36	—	6,75	16,31	—	—	0,25	0,67
3)	72,12	1,80	1,40	1,92	1,95	20,04	Spur	0,078	0,46	Spur

1) Modumer höhere Couleur-Sorte. 2) Deutsche hohe Eschel. Deutsche grobe, blasse Couleur.

Thonerde giebt das Kobaltoxyd das Thenard'sche Blau oder Kobaltultramarin, man mengt zu dem Ende frisch gefällte, feuchte, vollkommen reine Thonerde mit frisch gefälltem, feuchten phosphorsauren oder arsensauren Kobaltoxydul, trocknet das Gemenge, und erhitzt es einige Zeit bei Rothgluth. Durch das künstliche Ultramin sind diese blauen Kobaltfarben mehrfach verdrängt worden, sie unterscheiden sich von jenen leicht dadurch, dass sie beim Uebergiessen mit Säure die Farbe behalten, während das künstliche Ultramarin unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas entfärbt wird. Mit dem Zink- und Zinnoxyd giebt das Kobaltoxydul grünen Farben, von denen besonders die erstere unter dem Namen Rinmann's Grün (grüner Zinnober) Verwendung findet. Zur Bereitung desselben wird eine eisenfreie Zinkoxydlösung, welcher man eine reine Kobaltoxydullösung zugegeben hat, durch kohlensaures Natron gefällt, der Niederschlag getrocknet und geglüht oder es wird eine gemischte Lösung von salpetersaurem Zinkoxyd und Kobaltoxydul zur Trockniss verdampft und der Rückstand geglüht.

Leipzig.
Druck von A. Th. Engelhardt.





3 2044 081 577 314